IVONETE ÁVILA

**ESTUDO TERMOGRAVIMÉTRICO DA ABSORÇÃO DE
DIÓXIDO DE ENXOFRE POR CALCÁRIO**

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: **Prof. Dr. Fernando Eduardo Milioli**

São Carlos
2005

Dedico

*Aos meus pais Affonso (in memoriam) e Zelinda
que com luta, dedicação e amor, me prepararam para a vida.*

*Às minhas filhas Máisa e Diana que me motivam a acreditar em
um futuro melhor*

*Ao meu amado marido Carlos pelo amor, compreensão, incentivo
e apoio incondicional em todos os momentos.*

AGRADEÇO:

Ao Prof. Dr. Fernando Eduardo Milioli pela orientação, incentivo, confiança e valiosas sugestões além da grande amizade.

Em especial à Dra. Paula Manoel Crnkovic, amiga e co-orientadora deste trabalho, minha grande admiração e respeito por sua capacidade e entusiasmo nas investigações científicas e motivação do grupo.

Aos professores do NETeF, Antônio Moreira, Geraldo Lombardi, Josmar D. Pagliuso, Paulo Seleglim Júnior e Sérgio R. Fontes, pelos ensinamentos e ética profissional.

Aos técnicos do laboratório Hélio J. D. Trebbi, José F. Torres, Pedro Donisete Luchesi, Roberto A. Lourenço e Theodomiro Luchesi, pelo suporte nos problemas experimentais e, Jorge N. dos Santos e Roberto C. Pratavieira, pelo apoio e atenção nos problemas computacionais.

Aos colaboradores da secretaria do NETeF e secretaria da pós-graduação do departamento de engenharia mecânica.

Aos colegas do departamento NETeF pelos momentos compartilhados, que fez com o tempo passasse de forma mais prazerosa durante o desenvolvimento deste trabalho, em especial aos amigos: Cecília, Christian, Deuzuita, Érika, Juliana, Julio, Keyll e Manoel.

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

*“A cinética é a maneira da natureza evitar
que aconteça tudo de uma única vez”.*

S.E. LeBlanc

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	I
LISTA DE TABELAS.....	III
LISTA DE APÊNDICES.....	IV
LISTA DE SÍMBOLOS	V
RESUMO	VIII
ABSTRACT	IX
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
1.1. Introdução	1
1.2. Objetivos	4
2. ESTADO DA ARTE.....	6
2.1. Processo de Calcinação	6
2.2. Processo de Sulfatação	8
2.3. Cinética Química do Processo de Sulfatação de Calcários	12
2.4. Conversão de CaO em CaSO ₄	15
3. MATERIAIS E MÉTODOS	17
3.1. Materiais e Equipamentos.....	17
3.1.1. Matéria-Prima	17
3.1.2. Gases.....	18
3.1.3. Equipamentos Utilizados.....	18
3.2. Técnica Básica Utilizada	19
3.2.1. Procedimento de Operação da Balança Termogravimétrica.....	21
3.2.2. Procedimento nas Condições Experimentais Adotadas no Estudo em Análise Térmica	23
3.3. Escolha das Condições Experimentais	24
3.3.1. Massa da Amostra	24
3.3.2. Granulometria	25
3.3.3. Porta-Amostra.....	26
3.3.4. Concentração da SO ₂	27

3.4. Obtenção dos Parâmetros Cinéticos.....	27
3.5. Cálculo da Efetividade	34
3.6. Cálculo da Conversão.....	35
3.7. Avaliação Estatística dos Resultados	37
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
4.1. Estudo Cinético-Químico da Reação de Sulfatação	40
4.2. Efetividade da Reação de Sulfatação	46
4.3. Conversão do CaO em CaSO ₄	51
4.4. Avaliação Estatística dos Resultados	56
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	59
5.1. Conclusões	59
5.2. Sugestões para Trabalhos Futuros	61
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63
APÊNDICES	69

Figura 1: Balança Termogravimétrica Shimadzu 51H.....	19
Figura 2: Sistema Termogravimétrico com aquisição de dados (CRNKOVIC, 2003).....	22
Figura 3: Curva TG obtida em um ensaio a 900 °C em atmosfera dinâmica de nitrogênio.	24
Figura 4: Porta amostra de alumina.....	26
Figura 5: Dados obtidos nas curvas TG e DTG para o cálculo da massa de cálcio e magnésio disponíveis para a reação e de sua taxa.	34
Figura 6: Conjunto de Curvas TG de 4 testes aplicados a 900 °C em atmosfera de nitrogênio.	41
Figura 7: Conjunto de Curvas DTG das curvas TG da Figura 6 de 4 testes aplicados a 900 °C em atmosfera de nitrogênio.....	41
Figura 8: Valores médios de $\ln\left[-\left(\frac{1}{m} \frac{dm}{dt}\right)_{\max}\right]$ versus $1/T$ para os ensaios isotérmicos nas temperaturas de 750 à 950 °C em atmosfera dinâmica de ar. As barras indicam o desvio padrão em relação à média.	43
Figura 9: Valores médios de $\ln\left[-\left(\frac{1}{m} \frac{dm}{dt}\right)_{\max}\right]$ versus $1/T$ para os ensaios isotérmicos nas temperaturas de 650 a 850 °C em atmosfera dinâmica de ar. As barras indicam o desvio padrão em relação à média.	44
Figura 10: Valores médios de $\ln\left[-\left(\frac{1}{m} \frac{dm}{dt}\right)_{\max}\right]$ versus $1/T$ para os ensaios isotérmicos nas temperaturas de 750 à 950 °C em atmosfera dinâmica de nitrogênio. As barras indicam o desvio padrão em relação à média.	45
Figura 11: Efetividade versus tempo de sulfatação em atmosfera dinâmica de ar nas temperaturas estudadas. O tempo de 100 s equivale ao tempo de $k_{\max} = \left[-\left(\frac{1}{m} \frac{dm}{dt}\right)_{\max}\right]$	47

- Figura 12: Efetividade *versus* tempo de sulfatação em atmosfera dinâmica de nitrogênio nas temperaturas estudadas. O tempo de 100 s equivale ao tempo de $k_{\max} = \left[- \left(\frac{1}{m} \frac{dm}{dt} \right)_{\max} \right]$ 47
- Figura 13: Efetividade média da absorção de enxofre pelo calcário em atmosferas dinâmicas de ar e de nitrogênio, em função da temperatura.....50
- Figura 14: Valores médios da variação de massa na sulfatação do calcário em função do tempo em atmosfera de ar, nas condições isotérmicas de 750, 800, 850, 900 e 950 °C.51
- Figura 15: Valores médios da variação de massa na sulfatação do calcário em função do tempo em atmosfera de nitrogênio, nas condições isotérmicas de 750, 800, 850, 900e 950 °C.52
- Figura 16: Curvas TG da calcinação do calcário CI previamente calcinado e hidratado, seguida de sulfatação nas temperaturas de 700, 800 e 900 °C. Condições: razão de aquecimento: 30 °C min⁻¹. A numeração indica: (1) perda de água (2) desidroxilação e (3) perda de CO₂. (CRNKOVIC, 2003).53
- Figura 17: Conversão percentual da absorção de enxofre pelo CaO em atmosfera dinâmica de ar e de nitrogênio em função da temperatura. As barras indicam o desvio padrão em relação à média.....55

Tabela 1: Reação de Ca-S em função da temperatura (“+” representa “maior que”) - Anthony e Granatstein (2001).....	8
Tabela 2: Composição química elementar (% massa/massa) do calcário CI (CRNKOVIC, 2003).....	18
Tabela 3: Valores de ganho de massa na sulfatação para diferentes massas de amostra de calcário calcítico (CRNKOVIC, 2003).....	25
Tabela 4: Frações mássicas e massa molecular dos componentes reacionais	33
Tabela 5: Área abaixo da curva de efetividade e efetividade média na sulfatação do calcário, em atmosfera de ar nas temperaturas estudadas	48
Tabela 6: Área abaixo da curva de efetividade e efetividade média na sulfatação do calcário, em atmosfera de nitrogênio nas temperaturas estudadas	48
Tabela 7: Conversão média percentual da absorção de Enxofre pelo calcário CaO em atmosferas de ar e nitrogênio	54
Tabela 8: Análise estatística dos valores de $\ln(k_{max})$ obtidos no estudo cinético-químico na absorção de enxofre por calcário em atmosfera de ar e de nitrogênio.	57
Tabela 9: Análise estatística dos resultados de conversão obtidos em atmosferas de ar e de nitrogênio	57

Apêndice 1: Curvas TG e DTG de todas as temperaturas ensaiadas em atmosfera de ar	70
Apêndice 2: Curvas TG e DTG de todas as temperaturas ensaiadas em atmosfera de nitrogênio	77
Apêndice 3: Resumo dos dados e equações utilizadas para os cálculos em atmosfera de Ar Sintético	82
Apêndice 4: Resumo dos dados e equações utilizadas para os cálculos em atmosfera de Nitrogênio	83
Apêndice 5: Planilha de Cálculo dos Dados Cinéticos em atmosfera de ar	84
Apêndice 6: Planilha de Cálculo dos Dados Cinéticos em atmosfera de nitrogênio	85
Apêndice 7: Planilha de Cálculo da Conversão em atmosfera de ar	86
Apêndice 8: Planilha de Cálculo da Conversão em atmosfera de nitrogênio	87
Apêndice 9: Planilha de Cálculo da Efetividade para 1 experimento a 950 °C em atmosfera de Ar Sintético	88
Apêndice 10: Planilha de Cálculo da Efetividade para 1 experimento a 950 °C em atmosfera de nitrogênio	93

SÍMBOLOS GERAIS:

A	- fator pré-exponencial ou fator de frequência	$[s^{-1}]$
a, b	- ordem da reação global em relação a cada um dos gases reagentes	
CV	- coeficiente de variação	$[\%]$
C_{SO_2}	- Concentração de SO_2 na atmosfera da balança	$[kmol.m^{-3}]$
C_{O_2}	- concentração de SO_2 na atmosfera da balança	$[kmol.m^{-3}]$
$\frac{dm}{dt}$	- taxa de reação de Ca e Mg disponíveis na amostra de calcário	$[kg.s^{-1}]$
$\frac{dM}{dt}$	- taxa de reação da amostra de calcário	$[kg.s^{-1}]$
E_a	- energia de ativação	$[J.mol^{-1}]$
k	- coeficiente de taxa de reação	$[s^{-1}]$
k_{Max}	- coeficiente de taxa de reação máximo	$[s^{-1}]$
m	- massa de cálcio e magnésio disponíveis para a reação	$[kg]$
M	- Massa da amostra	$[kg]$
M_A	- Massa inicial da amostra (calcário natural)	$[kg]$
M_c	- massa do calcário calcinado	$[kg]$
M_F	- massa final após sulfatação completa	$[kg]$
M_s	- massa do calcário sulfatado	$[kg]$
N	- quantidade de repetições	
n_{SO_2}	- quantidade molar de SO_2	$[mol]$
n_{Ca}	- quantidade molar de Cálcio	$[mol]$
n_e	- quantidade de moles da espécie química que entra no processo	$[mol]$

n_{Mg}	-	quantidade molar de Magnésio	[mol]
n_s	-	quantidade de moles da espécie química que sai do processo	[mol]
R	-	constante universal dos gases	[kJ.mol ⁻¹ .K]
T	-	temperatura absoluta	[K]
t_∞	-	tempo final de sulfatação (500 s após tempo zero)	[s]
t_0	-	tempo zero (100 s antes do pico máximo da curva DTG)	[s]
t_r	-	tempo de residência	[s]
W_{Ca}	-	massa molar de cálcio	[kg.kmol ⁻¹]
W_{Ca}	-	massa molar de cálcio	[kg.kmol ⁻¹]
W_{Mg}	-	massa molar de magnésio	[kg.kmol ⁻¹]
W_{Mg}	-	massa molar de magnésio	[kg.kmol ⁻¹]
W_{SO_2}	-	massa molar de SO ₂	[kg.kmol ⁻¹]
W_{O_2}	-	massa molar do O ₂	[kg.kmol ⁻¹]
X	-	Conversão de CaO em CaSO ₄	[%]
X_i	-	valores obtidos em cada repetição dos ensaios	
$\bar{X}$	-	média aritmética	
Y_{Ca}	-	fração em massa de cálcio no calcário natural	[adm.]
Y_{Ca}	-	fração molar de cálcio	[adm.]
Y_{Mg}	-	fração em massa de magnésio no calcário natural	[adm.]
Y_{Mg}	-	fração molar de magnésio	[adm.]

SÍMBOLOS GREGOS

η	- fator de efetividade	[adm.]
σ	- desvio padrão	
ΔH	- entalpia de Formação	[kJ.g ⁻¹ .mol ⁻¹]
ΔM	- variação de massa do calcário calcinado	[kg]
$\eta_{Média}$	- efetividade média	[s ⁻¹]

ÁVILA, Ivonete (2005). *Estudo Termogravimétrico da Absorção de Dióxido de Enxofre por Calcário*. 97p. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

Neste trabalho determina-se, através da termogravimetria, o efeito da temperatura e atmosfera sobre a conversão, a cinética e a efetividade da absorção de SO₂ por calcário. Aplica-se temperaturas e tamanho de particulado típicos do processo de combustão de carvão em leito fluidizado. Foram realizados ensaios isotérmicos em diferentes temperaturas (entre 650 e 950 °C), na pressão atmosférica local (~ 697 mmHg), em atmosferas dinâmicas de ar e de nitrogênio. Os resultados de sulfatação foram avaliados empregando-se a cinética de Arrhenius. A ordem de grandeza dos valores de energia de ativação obtidos (4,446 kJ mol⁻¹ em ar e 3,748 kJ mol⁻¹ em nitrogênio) sugere que o processo reativo seja controlado por difusão de Knudsen. A temperatura ótima de conversão resultou entre 800 e 850 °C em ar, e muito próxima de 900 °C em nitrogênio. Definiu-se efetividade como a relação entre o coeficiente de taxa de reação instantâneo e o seu valor máximo, indicando o decaimento temporal da reatividade da amostra com o progresso da sulfatação. Determinou-se a efetividade média para todas as temperaturas no intervalo de tempo em que a sulfatação se desenvolveu, sempre em torno de 200 s nos vários ensaios. Os maiores valores de efetividade média foram a 800 °C em atmosfera de ar (0,2854), e a 900 °C em atmosfera de nitrogênio (0,3142).

Palavras-Chave: Termogravimetria, sulfatação, calcário, dióxido de enxofre, cinética química.

ÁVILA, Ivonete (2005). *Thermogravimetric Study of Sulfur Dioxide Absorption by Limestone*. 97p. M.Sc. Dissertation. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

In this work thermogravimetry is applied to determine the effect of temperature and atmosphere on conversion, kinetics and effectiveness of SO₂ absorption by limestone. Ranges of temperature and particle size were applied that are typical of the fluidized bed coal combustion process. Isothermal experiments were performed for different temperatures (between 650 and 950 °C), at local atmospheric pressure (~ 697 mmHg), in dynamic atmospheres of air and nitrogen. The results of sulfation were evaluated using Arrhenius' kinetics. The order of magnitude of the resulting activation energies (4.446 kJ mol⁻¹ in air and 3.748 kJ mol⁻¹ in nitrogen) suggest the reaction to be controlled by Knudsen diffusion. Optimum conversion resulted between 800 and 850 °C in air, and around 900 °C in nitrogen. Effectiveness was defined as the ratio between the instantaneous reaction rate coefficient and its maximum value, indicating the time decay of reactivity as sulfation advances. The average effectiveness was determined for all the temperatures considering the whole sulfation time interval, which was always around 200 seconds. The highest values of average effectiveness were found at 800 °C in air atmosphere (0,2854), and 900 °C in nitrogen atmosphere (0,3142).

Keywords: thermogravimetry, sulfation, limestone, sulfur dioxide, chemical kinetics.

Capítulo 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. INTRODUÇÃO

Óxidos de Enxofre (SO_x), de um modo geral, são substâncias responsáveis por significativa poluição atmosférica. Atividades antropogênicas e naturais produzem os SO_x . Tais emissões contribuem para aumentar a acidez na atmosfera, sendo o dióxido de enxofre (SO_2) um dos principais causadores da chuva ácida. Embora o efeito ácido seja neutralizado no contato com substâncias alcalinas presentes na água e no solo, este equilíbrio é rompido principalmente em regiões industrializadas devido a grande emissão de SO_2 .

A queima de combustíveis fósseis com elevados teores de enxofre para produção de energia é reconhecida como a principal fonte de emissão de SO_2 na atmosfera (LI e SADAKATA, 1999). Entre os combustíveis poluidores de utilização em larga escala destacam-se os carvões minerais e os óleos pesados derivados do petróleo.

O carvão mineral constitui-se em importante fonte de energia não renovável do Brasil e apresenta-se como alternativa viável para suprir as crescentes demandas no setor energético brasileiro. As reservas disponíveis conhecidas estão estimadas em 32 milhões de toneladas, e são suficientes para séculos de exploração termoelétrica em larga escala.

Os problemas freqüentemente associados à queima dos carvões minerais referem-se principalmente à poluição ambiental. O carvão nacional está na categoria de “Carvão Betuminoso de Alto Volátil C, não Coqueificável”

da classificação ASTM. Possui altos teores de cinzas, que variam de 40 a 60% e altos teores de enxofre (de 1 a 6%).

Absorventes calcários são largamente empregados para remoção de óxidos de enxofre de gases da combustão. No processo de combustão em leito fluidizado, por exemplo, é injetado na própria câmara de combustão promovendo remoção de SO_x “*in loco*”, no mesmo ambiente em que é formado (VAN HOUTE e DELMON, 1979). Quando expostos às temperaturas elevadas os calcários calcinam emitindo CO_2 e formando óxido de cálcio (CaO). O CaO resultante é altamente poroso e caracterizado por grande área superficial interna em comparação com o calcário original. Exposto a gases contendo SO_2 , o CaO sulfata produzindo principalmente sulfato de cálcio (CaSO_4). Com a evolução do processo reativo os poros das partículas de calcário calcinado são progressivamente bloqueados pelo produto CaSO_4 e a área superficial interna é reduzida e/ou torna-se inacessível. A efetividade de reação é então progressivamente reduzida ao longo do processo (BRUCE et al., 1989; BORGWARDT e HARVEY, 1972; DENNIS e HAYHURST, 1990).

Técnicas de análise térmica são amplamente utilizadas em estudos de processos reativos heterogêneos de materiais complexos tais como absorção gás-sólido. As técnicas de análise térmica mais empregadas têm sido a termogravimétrica (TG), a térmica diferencial (DTA) e a calorimétrica de varredura (DSC e DSC pressurizada ou PDSC). Os ensaios TG mostram variações de massa de amostras em função do tempo e da temperatura durante um processo reativo. Taxas de variação de massa das amostras (denominadas curvas DTG) são determinadas para melhor identificação de regiões com diferentes taxas de reação. Picos DTG indicam pontos de máxima taxa de reação. Os ensaios DTA e DSC permitem detectar e quantificar as transações de energia nos processos reativos.

Parâmetros cinéticos de processos reativos podem ser obtidos a partir de resultados de ensaios de análise térmica. Para tal, necessita-se definir modelos descritivos destes processos. Há grande discussão na literatura relativa a qual modelo cinético é mais adequado para diferentes processos

reativos de materiais complexos (BURNHAM e BRAUN, 1987)ⁱ.

Os métodos cinéticos tradicionais para reações gasosas de primeira e segunda ordem não aparentam ser adequados para estes processos. Em consequência, procedimentos alternativos, denominados análises cinéticas globais, têm sido propostos para lidar com a cinética reativa de materiais complexos.

Em processos reativos gás-sólido, por exemplo, os resultados cinéticos incorporam difusão gasosa intrapartícula, difusão de Knudsen (quando o diâmetro dos poros é menor que o livre caminho médio entre moléculas do gás) e difusão iônica. Assim, são comuns na literatura definições como energia cinética aparente e ordem de reação aparente.

Dois procedimentos têm sido seguidos para a determinação de parâmetros cinéticos a partir de dados de análise térmica (OZAWA, 1965). Em um deles integra-se equações de taxa global de reação em função da temperatura, gerando relações que, com a inclusão de dados empíricos termo-analíticos, permitem a determinação dos parâmetros cinéticos. O outro procedimento, mais comum, consiste em transformar as equações de taxa global de reação para formas lineares, e então obter parâmetros cinéticos por regressão linear.

O coeficiente de taxa de reação (k), é freqüentemente modelado pela expressão de Arrhenius, desenvolvida a partir da teoria cinética de gases,

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad [1]$$

sendo A , o fator de freqüência ou pré-exponencial, representando a freqüência de colisões efetivas entre moléculas, e E_a a energia de ativação, definida como a energia necessária para mover os reagentes através da barreira energética de forma que a reação possa ocorrer.

ⁱ BRAUN, R. L. e BURNHAM, A. K. Energy & Fuels, 1(1987)153-161. (apud BURNHAM e BRAUN, 1999).

Choques molecular efetivos e com energia igual ou superior a de ativação produzem complexos ativados, estruturas moleculares instáveis que dão origem aos produtos. A equação de Arrhenius tem apenas justificção qualitativa quando aplicada a processos reativos complexos (BURNHAM e BRAUN, 1999). Contudo, o atual estado do conhecimento em cinética de reações complexas ainda não se produziu alternativa claramente melhor, e a expressão de Arrhenius mantém-se largamente utilizada.

Em estudos cinético-químicos via técnicas de análise térmica pode-se aplicar procedimentos isotérmicos e não isotérmicos. Há uma considerável literatura argumentando a favor de cada um dos procedimentos tendo em vista diferentes processos reativos de diferentes materiais (PRASAD et al., 1992). Os ensaios isotérmicos são desejáveis para estudos de sistemas de combustão onde combustível e outros reagentes são rapidamente aquecidos e os processos reativos ocorrem, na sua maior parte, em condições aproximadamente isotérmicas. Esse é o caso, por exemplo, dos processos de combustão e absorção de SO_2 por calcários em reatores de leito fluidizado.

Este trabalho insere-se no contexto do programa de pesquisas em energia e poluição do Núcleo de Engenharia Térmica e Fluidos (NETeF), da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) da Universidade de São Paulo (USP). Uma das metas deste programa é contribuir para o uso dos carvões minerais brasileiros na geração termoeletrica, desenvolvendo tecnologia adequada à redução de emissões poluentes. Neste trabalho aplica-se técnicas termogravimétricas para o estudo do processo de absorção de SO_2 por calcários.

1.2. OBJETIVOS

Neste trabalho estuda-se a influência da temperatura e atmosfera no processo de absorção do dióxido de enxofre por calcário. Aplica-se termogravimetria considerando-se condições típicas do processo de combustão em leito fluidizado. Espera-se contribuir para a geração de informações que sirvam como subsídios para a melhor compreensão e otimização de projeto de

sistemas de dessulfuração, e para o desenvolvimento de modelos de simulação.

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Estabelecer parâmetros cinético-químicos (fator pré-exponencial e energia de ativação aparente), conversão e efetividade transiente de reação na sulfatação de calcários, empregando termogravimetria.
- Avaliar efeitos da temperatura e da atmosfera reativa sobre os parâmetros cinéticos, conversão e efetividade transiente de reação.

Capítulo 2

ESTADO DA ARTE

2.1. PROCESSO DE CALCINAÇÃO

Na decomposição térmica ou calcinação de calcários produz-se principalmente CaO e MgO. Pettijohn (1957) classifica os calcários em função do teor de MgO presente após calcinação: calcítico (0 a 1,1%); magnesiano (1,1 a 2,1%); e dolomítico (2,1 a 10,8%).

Com base na forma cristalina de CaCO_3 , os calcários podem ser classificados como calcítico (romboédrica) e aragonite (ortorrômbica). Este último é meta-estável na presença da água e lentamente se recristaliza para o calcítico. A maioria dos calcários se apresenta na forma do calcítico, que é tipicamente o sorvente utilizado em reatores de leito fluidizado (ANTHONY e GRANATSTEIN, 2001).

Outro sorvente a base de Ca e Mg é a dolomita, que quando quimicamente puro tem a fórmula molecular $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Sua forma cristalina é romboédrica. A razão molar Ca:Mg na dolomita normalmente é de 1 a 1,2. Muitos calcários possuem dolomita na sua composição (ANTHONY e GRANATSTEIN, 2001).

O calcário natural possui estrutura interna compacta e densa com baixa porosidade, podendo esta variar com a idade geológica. Em geral calcários de idade geológica mais antiga possuem uma estrutura física interna mais compacta quando comparados aos de idade geológica mais nova, que possuem estrutura mais porosa (DAM-JOHANSEN e OSTERGAARD, 1991).

Quando submetido a altas temperaturas o calcário natural absorve energia para calcinar, formando o CaO com a liberação de CO₂ de sua estrutura interna. A reação é mostrada na equação [2].

O volume molar do calcário natural (CaCO₃) é aproximadamente 36,9 cm³ mol⁻¹, e após calcinação (CaO) seu volume molar é aproximadamente 16,9 cm³ mol⁻¹ (DAM-JOHANSEN e OSTERGAARD, 1991). O aumento da porosidade do calcário após calcinação é devido à diferença entre o volume molar do absorvente natural e o volume molar de CaO formado. Como o tamanho de partícula do calcário permanece praticamente o mesmo, a porosidade aumenta com a calcinação (HARTMAN e COUGHLIN, 1976; SIMONS et al., 1987).

Crnkovic (2003) analisou por microscopia eletrônica e porosimetria a estrutura física de partículas de um calcário calcítico, natural e calcinado. A autora observou que o calcário calcinado apresenta-se com maior porosidade e área superficial BET comparado ao calcário natural.

Dam-Johansen e Ostergaard (1991) investigaram a relação entre a compactação de calcários com seu tempo de calcinação. Notaram que calcários mais compactos são caracterizados por longos tempos de calcinação, indicando que este processo é controlado pelo transporte intrapartícula de CO₂.

Mai e Edgar (1989) estudaram a evolução da área superficial do hidróxido de cálcio durante o processo de calcinação e de sinterização nas temperaturas de 1011 e 1151 °C. Observam que a sinterização que se desenvolve em paralelo com a calcinação afeta consideravelmente a estrutura porosa dos calcários, reduzindo sua área superficial específica.

Borgwardt (1985) investigou o efeito da temperatura (entre 516 e 1000 °C) na conversão de CaCO₃ em CaO em balança termogravimétrica. Os resultados mostraram que a maior conversão em função do tempo de calcinação, ocorreu na temperatura de 1000 °C e não observou influência do

tamanho de partícula. O autor concluiu que a conversão e a taxa de sinterização aumentam com o aumento da temperatura.

Davini et al. (1991) estudaram o efeito da temperatura e do tempo de reação no decréscimo da área BET de partículas de CaO devido à sinterização. O CaO foi obtido via decomposição térmica de Ca(OH)_2 e de CaCO_3 . Observaram diminuição da área superficial BET com o aumento da temperatura de calcinação para o CaO proveniente de ambos, Ca(OH)_2 e CaCO_3 . Para o primeiro, a redução de área variou entre $20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a 800°C e $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a 1200°C . Para o CaO originado do CaCO_3 a perda de área superficial variou entre $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a 800°C e $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a 1200°C .

Muitos modelos para explicar o mecanismo da calcinação são encontrados na literatura (BORGWARDT, 1985; DENNIS e HAYHURST, 1987). De um modo geral, assume-se que as partículas de CaCO_3 reagem de acordo com o modelo “*shrinking-core*” ou “*unreacted-core*”. Através dos modelos propostos busca-se determinar a taxa de conversão de CaCO_3 em CaO e o tempo para calcinação completa.

2.2. PROCESSO DE SULFATAÇÃO

Dependendo da temperatura e pressão parcial do SO_2 , diferentes espécies químicas podem ser produzidas pela reação de SO_2 com CaO. A Tabela 1 apresenta resultados de diferentes autores em diferentes condições (ANTHONY e GRANATSTEIN, 2001).

Tabela 1: Reação de Ca-S em função da temperatura (“+” representa “maior que”) - Anthony e Granatstein (2001)

Faixa de Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Condições Oxidantes	Condição Redutoras
< 450	CaSO_3	
< 650-700	CaSO_3 , CaSO_4	CaSO_3 , CaSO_4 CaS
700+	CaSO_4	
830+		CaS , CaSO_4

O conhecimento do mecanismo de reação pode fornecer informações

preciosas acerca do comportamento do processo reativo. Entretanto, o mecanismo da sulfatação de calcários calcinados é ainda assunto de muitas controvérsias.

Há um consenso geral, que a reação global de sulfatação seja representada por:

Entre as rotas de reação possíveis, as mais difundidas na literatura são:

Como observado por Dennis e Hayhurst (1990), as rotas [4] e [5] foram propostas por Moss (1975). A rota [6] foi proposta por Low et al. (1971).

Como observado em Anthony e Granatstein (2001), Moss sugeriu que as reações da rota [4] são importantes a baixas temperaturas onde CaSO_3 é estável, enquanto as reações da rota [5] são dominantes a altas temperaturas ($> 850^\circ\text{C}$), devido a instabilidade do CaSO_3 .

Durante a conversão para CaSO_4 os poros das partículas de CaO são preenchidos com produtos (CaSO_4 , CaSO_3 , CaS), e se tornam saturados. Mesmo em comparação com o calcário natural não calcinado, a estrutura física da partícula sulfatada torna-se mais compacta devido à diferença entre os volumes molares do CaSO_4 ($\sim 46 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) e do CaCO_3 ($\sim 36,9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) (DAM-JOHANSEN e OSTERGAARD, 1991)..

Com a sulfatação as passagens para o gás reagente através do absorvente são bloqueadas. O bloqueio ocorre preferencialmente nas camadas mais externas das partículas, de tal modo que o seu núcleo torna-se

praticamente inacessível (MATTISSON e LYNKFELT, 1998; DAM-JOHANSEN e OSTERGAARD, 1991; FUERTES et al., 1994; HSIA et al., 1993). Na medida em que o CaSO_4 é formado, o calcário torna-se progressivamente desativado, a taxa da sulfatação decresce, e torna-se virtualmente impossível alcançar conversão completa do CaO para CaSO_4 (MATTISSON e LYNKFELT, 1998).

A busca pelo fator limitante no mecanismo da reação de absorção de SO_2 pelo CaO , tem sido investigado por vários autores.

Dennis e Hayhurst (1990) investigaram o mecanismo da reação de sulfatação considerando efeitos das concentrações de SO_2 , SO_3 , H_2O e O_2 no ambiente. Os resultados obtidos sugerem que o SO_2 em relação ao SO_3 se difunde muito mais rapidamente pela camada do produto. Os autores concluíram que é a concentração de O_2 , e não a concentração de SO_3 , que é responsável pela limitação da reação. Estas observações foram feitas com base nas rotas [4] e [5].

Lindo (2003) investigou o efeito da concentração de SO_2 nas reações de calcinação e sulfatação de calcários em reator de leito fluidizado. O autor observou que a calcinação mostrou-se mais rápida e mais efetiva em maiores concentrações de SO_2 . Supostamente, nas concentrações de SO_2 mais elevadas, o bloqueio de poros se intensifica nas camadas mais externas das partículas, formando “cascas” sulfatadas mais finas. Estas seriam rompidas pela passagem de CO_2 para fora da partícula, provendo rota de acesso para a penetração do SO_2 .

Em vista das características do processo de sulfatação, parâmetros e propriedades físicas dos calcários assumem grande relevância no estabelecimento das taxas de reação. Efeitos destes parâmetros e propriedades são amplamente explorados na literatura.

Carello e Vilela (1993) investigaram via TG a absorção de SO_2 por 5 tipos de calcários brasileiros da região sul (3 dolomíticos, 1 magnesiano e 1 calcítico). Observaram baixa influência da composição química do calcário no processo de remoção do SO_2 , e os teores de MgO presentes não contribuíram significativamente nas taxas de sulfatação.

Adánez et al. (1996) estudaram a sulfatação de 5 diferentes calcários. Investigaram a evolução do tamanho e distribuição dos poros do sorvente e sua influência na capacidade de sulfatação. Observaram que sorventes calcinados com tamanho de poros acima de 100 Å mostraram-se mais reativos e com maior capacidade de sulfatação. Estes ainda mantiveram poros com tamanhos < 80 Å durante todo o processo nas condições de operação. Os sorventes com poros abaixo de 80 Å se tornaram bloqueados durante a sulfatação. Neste caso foram mais sensíveis às diferentes variáveis operacionais que afetam o processo de sulfatação, tais como a concentração de SO₂ e a temperatura.

Dam-Johansen e Ostegaard (1991) determinaram a capacidade de absorção de SO₂ de 23 diferentes calcários em reatores de leito fluidizado. Quanto à idade geológica, os calcários foram classificados como jovens, intermediários e velhos. Análises de microscopia eletrônica de varredura mostraram que calcários mais antigos apresentam estrutura física mais compacta. Concluíram que os calcários mais jovens (menos compactados) são bem mais reativos que os calcários mais antigos (mais compactados).

Yrjas et al. (1995) estudaram a sulfatação de 11 calcários calcíticos e 6 dolomíticos em analisador termogravimétrico. Os resultados mostraram que os calcários calcíticos, mais jovens (60 a 100 milhões de anos), alcançaram níveis de conversão mais altos em relação aos mais velhos (500 milhões de anos), independentemente da composição química. Os calcários calcíticos foram mais efetivos a 850 °C, enquanto os dolomíticos mostraram-se mais efetivos a 950 °C. Os autores concluíram que a reatividade dos calcários é função de suas propriedades físicas iniciais.

Silva (2001) investigou o efeito da granulometria do calcário na absorção de SO₂ em batelada em reator de leito fluidizado borbulhante. O autor utilizou granulometria estreita de 2 tipos de calcário com diâmetro médio de 390, 462, 545, 650 e 770 µm. Observou que o coeficiente global de taxa de reação e a conversão aumentaram com a redução do diâmetro.

De um modo geral, os parâmetros e propriedades mais relevantes que afetam o processo de sulfatação de calcários são: porosidade, tamanho e

distribuição de poros, área superficial interna (BORGWARDT e BRUCE, 1986; ADÁNEZ et al., 1993; LI e SADAKATA, 1999), idade geológica, tamanho e densidade das partículas (YRJAS et al., 1995). Um outro aspecto importante a considerar é a presença de componentes químicos nos calcários que possam agir como catalisadores ou envenenadores na sulfatação (DAM-JOHANSEN e OSTEGAARD, 1991).

2.3. CINÉTICA QUÍMICA DO PROCESSO DE SULFATAÇÃO DE CALCÁRIOS

Supostamente, na sulfatação de calcários, SO_2 e O_2 ou SO_3 penetram na partícula e através da camada de produto por difusão gasosa ou por difusão no estado sólido, encontrando CaO na interface entre CaO e CaSO_4 onde ocorre a sulfatação. Outra possibilidade é que o CaO migre para fora do poro através da camada de produto por difusão iônica, encontrando SO_2 e O_2 ou SO_3 na superfície exterior da camada de produto de CaSO_4 onde a reação ocorre (HSIA et al., 1993; CHENG et al., 2003).

A identificação do mecanismo e do fator limitante das taxas de reação entre CaO e SO_2 tem sido objeto de muitas pesquisas.

No início da década de 70, foram feitos os primeiros trabalhos demonstrando a influência da estrutura interna dos poros das partículas de CaO na reação com SO_2 . Com isso passou-se a considerar aspectos físicos intrínsecos, e não apenas efeitos superficiais externos como até então considerados (BORGWARDT e BRUCE, 1986). Em um dos primeiros trabalhos, Pigford e Sliger (1973) observaram que partículas de calcário de 96 μm impunham significativa resistência à difusão a 980 °C. Concluíram que a difusão de SO_2 através das camadas do produto CaSO_4 era o fator limitante da sulfatação.

Borgwardt e Harvey (1972) definiram um fator de efetividade para avaliar o efeito da porosidade sobre a efetividade na sulfatação de calcários calcinados. Definiram fator de efetividade como a razão entre a taxa de reação observada e o seu valor se todo o volume da partícula participasse igualmente da reação. Determinaram o fator de efetividade inicial (no início da absorção)

para vários calcários. Para a maioria dos calcários o fator de efetividade inicial resultou entre 0,17 e 1 para partículas de 250 μm . Assim, dependendo do tipo de calcário, partículas grandes podem manter-se altamente efetivas ou tornar-se bastante não efetivas. Por outro lado, partículas menores podem manter considerável efetividade independente do tipo de calcário. Os autores observaram uma forte relação de dependência entre o fator de efetividade e a estrutura dos poros (volume, área e forma). Concluíram que a efetividade é dependente do preenchimento de camadas externas pelo produto CaSO_4 , tornando o CaO das camadas mais internas inacessível, e do bloqueio da entrada dos poros com conseqüente perda de área superficial.

James e Hughes (1976)ⁱⁱ apud Van Houte e Delmon (1979), realizaram experimentos de sulfatação de calcários em temperaturas entre 800 e 1050 °C. Não observaram efeito significativo de resistências difusivas intrínsecas. Concluíram que a cinética química controla a taxa global de reação, predominando sobre a difusão em poros. A taxa de reação seguiu uma relação linear de Arrhenius com energia de ativação de $130 \pm 13 \text{ kJ mol}^{-1}$.

lisa e Hupa (1992) estudaram a sulfatação em analisador termogravimétrico de um calcário de diâmetro médio entre 125 e 280 μm , e de carbonato de cálcio com distribuição de diâmetros entre 1 e 5 μm . Entre 650 e 800 °C, a energia de ativação para o calcário resultou 133 kJ mol^{-1} . Para o carbonato de cálcio resultou 75 kJ mol^{-1} entre 875 e 950 °C. Concluíram que para as partículas maiores, a sulfatação é limitada pela difusão através da camada do produto, enquanto para as partículas menores, a sulfatação é controlada pela cinética da reação química.

Snow et al. (1988) e Hajaligol et al. (1988) realizaram estudos termogravimétricos de sulfatação em atmosferas com concentração de CO_2 variável, incluindo casos de concentrações altas o suficiente para inibir a calcinação do CaCO_3 (a sulfatação nesses casos é denominada direta). Ambos observaram a sulfatação direta mais efetiva que aquela precedida de calcinação. Atribuíram esse efeito ao desenvolvimento de porosidade na

ⁱⁱ James e Hughes (1976), paper presented at 2nd. Int. Conf. on Conf. of Gaseous Sulphur and Nitrogen Compound Emission, Salford (1979), apud Van Houte e Delmon (1979).

camada do produto CaSO_4 , que ocorreria na sulfatação direta (devido ao fluxo de CO_2 produzido durante a calcinação e favorecendo caminhos através das camadas de CaSO_4). Concluíram que a sulfatação direta do CaCO_3 é inicialmente controlada por cinética química, e que, após esta etapa inicial, a reação torna-se controlada por difusão através da camada do produto CaSO_4 . Hajaligol et al. (1988) observaram que a difusividade através da camada de CaSO_4 varia com a conversão. Para conversão acima de 50 %, reportaram energia de ativação na sulfatação direta de 146 kJ mol^{-1} . Snow et al. (1988) reportaram 64 kJ mol^{-1} para sulfatação direta, e 205 kJ mol^{-1} para sulfatação com calcinação prévia.

Van Houte e Delmon (1979) investigaram a sulfatação direta em temperaturas baixas para evitar a calcinação. Para temperaturas em torno de 550°C e conversões baixas, reportaram energia de ativação de 210 kJ mol^{-1} ; para conversão de 60 % reportaram 110 kJ mol^{-1} .

Tullin et al. (1993) investigaram a sulfatação direta de carbonato de cálcio em analisador termogravimétrico, em temperaturas entre 500 e 850°C . Para 30, 50 e 80 % de CO_2 na atmosfera reativa encontraram energias de ativação de, respectivamente, 95 ± 14 , 77 ± 20 e $70 \pm 21 \text{ kJ mol}^{-1}$. Estes valores foram determinados para conversões mais elevadas, e indicam que nessas condições o controle de reação se dá por difusão através do produto sólido.

Crnkovic (2003) realizou estudos termogravimétricos (TG) de sulfatação com diferentes tipos de calcário de diferentes procedências: (Calcítico (CI), Magnesiano (MI) e Dolomítico (DI) de Itaú de Minas-MG; Dolomítico (DP) de Ipeúna-SP; e Calcítico (CSJ) de São José da Lapa-MG). Utilizou amostras com faixas granulométricas estreitas entre 390 e $779 \mu\text{m}$, em temperaturas de processo entre 600 e 900°C . Realizou experimentos de calcinação seguida de sulfatação. Crnkovic observa que a forma molecular $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ predominante no calcário mais jovem (DP) possivelmente permite a geração de estrutura porosa mais favorável à sulfatação em relação a forma molecular CaCO_3 predominante no calcário mais velho (CI). Para ambos os calcários, a calcinação seguida de sulfatação, entre 825 e 900°C , mostrou máxima

reatividade em torno de 850 °C. A autora sugere que a queda de reatividade em temperaturas superiores pode ser explicada pela eliminação de porosidade e área superficial devido à sinterização de grãos de CaO e/ou dissociação do CaSO₄ com re-emissão de SO₂. Na sulfatação do calcário DP pré-calcinado de 650 µm de diâmetro médio, em atmosfera de SO₂, a energia de ativação aparente na condição de máxima taxa de reação resultou entre 5,3 kJ mol⁻¹ (na faixa de 600-700 °C), 11,6 kJ mol⁻¹ (na faixa de 700-850 °C) e 8,8 kJ mol⁻¹ (na faixa de 600-850 °C).

Segundo Fuertes et al. (1994), diferentes autores (BHATIA e PERMUTTER, 1981; PIGFORD e SLIGER, 1973; GOPALAKRISHANAN e SEEHRA, 1990ⁱⁱⁱ) concordam que os altos valores reportados na literatura para energia de ativação na sulfatação de calcário calcinado (entre 121 e 167 kJ mol⁻¹) não são satisfatoriamente explicados tendo em vista controle difusivo de reação. Nesse caso resultariam energias de ativação em torno de 12 kJ mol⁻¹ para controle por difusão molecular, e 4 kJ mol⁻¹ para controle por difusão de Knudsen.

2.4. CONVERSÃO DE CaO EM CaSO₄

Dennis e Hayhurst (1990) determinaram a conversão e o coeficiente de taxa de reação na absorção de SO₂ por calcário em leito fluidizado aquecido eletricamente, na presença de quantidades variáveis de O₂ e N₂. Os resultados mostraram que a conversão aumentou com o decréscimo da fração molar de O₂. O coeficiente de taxa de reação diminui mais rapidamente no tempo com o aumento da fração de O₂. Entretanto, os autores concluíram que a adição de uma pequena quantidade de O₂ acelera a taxa de sulfatação no tempo sem que ocorra uma diminuição significativa na conversão.

LIPING et al. (2001) investigaram o efeito dos gases de reação, em ensaios não isotérmicos no intervalo de 250 a 1080 °C, na captura do enxofre pelo calcário durante a combustão de carvão em leito fixo. Os ensaios foram

ⁱⁱⁱ GOPALAKRISHANAN, R.; SEEHRA, M.S. (1990). Kinetics of the high-temperature reaction of SO₂ with CaO using gas-phase Fourier transform infrared spectroscopy. *Energy Fuels*. 4: 226-230. (apud Fuertes et al., 1994).

feitos em 3 atmosferas: O_2 , O_2/N_2 (1/1) e N_2 . Os resultados obtidos indicaram que a maior absorção de enxofre pelo calcário deu-se em atmosfera contendo O_2 e a menor em atmosfera de N_2 .

Moss (1975) estudou o efeito da temperatura na eficiência de absorção de SO_2 por partículas de calcário calcinado em leito fluidizado, com granulometria de 100 a 200 μm , fluidizado com gases da queima de óleo combustível com 4% de enxofre. Observou máxima conversão a 865 °C.

Costa (2000) estudou o efeito da temperatura sobre a conversão e o coeficiente global de taxa de reação na absorção de SO_2 por calcário em reator de leito fluidizado em escala de bancada. O autor utilizou o mesmo calcário estudado no presente trabalho em duas granulometria (545 e 650 μm). O resultado do coeficiente global de taxa de reação para o calcário com granulometria de 650 μm indicou uma temperatura ótima de 881 °C para máxima absorção do SO_2 .

Capítulo 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho é uma continuidade das pesquisas desenvolvidas no NETeF aplicando a termogravimetria no estudo da absorção de dióxido de enxofre por calcário.

Devido a isso as condições experimentais são baseadas em trabalhos anteriores. Uma ênfase maior é dada ao trabalho de Crnkovic (2003).

3.1. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

3.1.1. MATÉRIA-PRIMA

A matéria-prima utilizada neste trabalho é o calcário de Itaú de Minas, classificado como calcítico, i.e., contendo 0 a 1,1 % de MgO no calcário calcinado, segundo Pettijohn (1997).

Seguindo a nomenclatura utilizada em trabalhos anteriores desenvolvidos no NETeF (COSTA, 2000; SILVA, 2001; SILVA, 2003; CRNKOVIC, 2003; MICHELS Jr. 2004), o calcário calcítico de Itaú de Minas, é denominado de calcário CI.

A composição química elementar do calcário CI foi determinada por espectrometria de emissão atômica (ICP-AES). As condições de operação do equipamento e preparação de amostras para análise química em ICP-AES estão descritas em detalhes em Crnkovic (2003). Os resultados da composição

química do calcário CI são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Composição química elementar (% massa/massa) do calcário CI (CRNKOVIC, 2003).

Calcário	Composição Química (fração em massa)						
	Ca	Mg	Fe	Al	Sr	K	Mn
Calcítico de Itaú de Minas (CI)	35,34	0,35	2,45	0,25	0,14	0,09	0,52

O calcário CI foi coletado diretamente da mina, por meio de seleção de pedras em diferentes pontos. As pedras foram britadas utilizando-se moinho de martelos e posteriormente peneiradas em um conjunto de peneiras vibratórias de laboratório. Este procedimento foi feito no NETeF.

3.1.2. GASES

Os gases de processo nas análises termogravimétricas foram obtidos de cilindros de gases especiais da White Martins padrão-primário:

- Gás Inerte sob alta pressão – Nitrogênio (N_2);
- Ar sintético sob alta pressão - ($20 \pm 0,5$) % de O_2 e ($80 \pm 0,5$ %) de N_2 ;
- Dióxido de Enxofre liquefeito sob pressão (SO_2), 100 % (v/v).

3.1.3. EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

Os equipamentos e instrumentos utilizados neste trabalho são:

Medidor/Controlador de Fluxo

Medidor/Controlador de fluxo AALBORG modelo G19618C, específico para SO_2 para vazões de até 200 mL min^{-1} .

Peneirador Vibrador

Peneirador Vibrador com peneiras das série Tyler, marca SOLOTEST.

Balança Analítica

Balança analítica METTLER TOLEDO – modelo AG 245.

Sistema de Aquisição de Dados

Computador COMPAQ K6II 450 mHz com memória de 160 MB e interface TA-50WSI.

Balança Termogravimétrica

Analizador Termogravimétrico SHIMADZU – modelo TGA-51 (Figura 1).

Figura 1: Balança Termogravimétrica Shimadzu 51H.

3.2. TÉCNICA BÁSICA UTILIZADA

A técnica básica utilizada neste trabalho é a termogravimetria, uma das técnicas de análise térmica.

Mackenzie (1979) define análise térmica como um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida em função da temperatura enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura.

Esta definição foi aceita pela Confederação Internacional de Análise Térmica (ICTA) em 1992. No Brasil, a ABRATEC (Associação Brasileira de Análise Térmica e Calorimetria) é responsável pela tradução dos termos técnicos em acordo com as instruções dadas pela ICTA.

Os métodos de análise térmica fornecem resultados na forma de curvas, nas quais contêm informações a respeito da variação do parâmetro medido.

A termogravimetria (TG) é definida como: a técnica na qual a massa de uma substância é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura (IONASHIRO e GIOLITO, 1980 e 1988). A termogravimetria derivada (DTG) fornece a derivada primeira da curva termogravimétrica em função do tempo ou da temperatura. Os resultados da TG e DTG são apresentados nas curvas TG e curvas DTG respectivamente.

Para aplicar a técnica TG é necessário introduzir a amostra no porta-amostras, também chamado de cadinho. O tipo de material e o tamanho do cadinho dependem da temperatura máxima desejada e da natureza, quantidade e reatividade da amostra. Normalmente utiliza-se cadinho de platina, alumina, alumínio, quartzo, vidro e grafite. Dependendo do estudo, o cadinho deve permitir (ou não) bom contato entre a amostra e a atmosfera do forno, facilitando (ou não) a perda rápida de produtos voláteis da reação.

Os fatores que afetam as curvas TG são as variáveis instrumentais e da amostra, sendo afetada também pelo operador. As variáveis instrumentais são: razão de aquecimento do forno, atmosfera do forno, geometria do suporte da amostra e do forno, sensibilidade do mecanismo de registro, tipo e composição química do porta-amostra.

As variáveis da amostra que afetam as curvas TG são: gases desprendidos da amostra, quantidade de amostra, tamanho e geometria das partículas, empacotamento, condutividade térmica, capacidade calorífica e natureza da amostra.

Os fatores que podem gerar erros em curvas de TG são: flutuações do mecanismo de equilíbrio, efeitos eletrostáticos em mecanismos de equilíbrio e

de indução no forno, reação entre o cadinho e a amostra, erros de convecção, efeito de turbulência decorrente do fluxo gasoso, medida de massa da balança, medida da temperatura por meio dos termopares, etc. Estes erros podem ser minimizados, ou até mesmo eliminados, quando se desconta da curva TG obtida no experimento, uma outra curva TG gerada sem a amostra, utilizando as mesmas condições experimentais (nomeada “branco”).

Há na literatura livros na área de análise térmica, abordando estes tópicos aqui descritos. Entre eles cita-se Wendlandt (1985) e Brown (1988).

3.2.1. PROCEDIMENTO DE OPERAÇÃO DA BALANÇA TERMOGRAVIMÉTRICA

As condições de operação de um equipamento termoanalítico devem garantir a estabilidade do equipamento e a repetitividade dos resultados.

O procedimento com a seqüência operacional na rotina dos experimentos para o estudo da reação do calcário com SO_2 balança TG, é descrito abaixo.

1. Ligar o computador e acessar o “*software TA-60WS Collection Monitor*” para fazer a aquisição de dados;
2. Ligar a balança termogravimétrica;
3. Abrir o regulador de vazão do cilindro do gás de arraste (que fluirá através da balança TG seguindo para o forno) e ajustar a vazão da atmosfera da balança;
4. Abrir o forno da balança termogravimétrica;
5. Colocar o cadinho vazio no suporte da balança termogravimétrica;
6. Tarar a balança termogravimétrica;
7. Abrir o forno e retirar o cadinho vazio;
8. Tarar a balança analítica com o cadinho; pesar a massa aproximada;
9. Colocar o cadinho com a amostra no suporte da balança e fechar o forno;

10. Programar a condição experimental desejada no “software TA-60WS Collection Monitor”.
11. Dar o “Start” no “software TA-60WS Collection Monitor”;
12. Aguardar a temperatura desejada ser atingida, e o sistema se estabilizar por 5 min.
13. Ligar o medidor/controlador de vazão (Aalborg), ajustado previamente para a vazão desejada;
14. Abrir a válvula do regulador de vazão do cilindro de SO_2 ;
15. Esperar o programa se completar para obter as curvas TG e DTG;
16. Desligar o medidor/controlador de vazão (Aalborg);
17. Desligar a válvula do regulador de vazão do cilindro de SO_2 ;
18. Aguardar o sistema se resfriar;
19. Desligar o regulador de vazão do cilindro do gás de arraste;
20. Desligar a balança termogravimétrica;
21. Desligar o computador.

Figura 2: Sistema Termogravimétrico com aquisição de dados (CRNKOVIC, 2003).

A Figura 2 mostra o esquema do módulo termogravimétrico, sistema de aquisição de dados e trajeto dos gases até o forno da balança TG. A vazão do gás de purga foi controlada por um rotâmetro interno da balança com fundo de escala de 100 mL min^{-1} .

3.2.2. PROCEDIMENTO NAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS ADOTADAS NO ESTUDO EM ANÁLISE TÉRMICA

Inicialmente foi feita a calcinação do calcário natural em balança termogravimétrica. Para isto utilizou-se atmosfera dinâmica de ar e de nitrogênio (ambas com vazão de 80 mL min^{-1}) e razão de aquecimento de $30 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até a temperatura desejada.

Após a calcinação, o calcário calcinado foi submetido à sulfatação e, nesta etapa, os ensaios foram isotérmicos.

Ao se atingir a temperatura desejada, aplicou-se uma condição isotérmica de 20 minutos e, após os 5 primeiros minutos de estabilização, foi injetado SO_2 (100% v/v) com vazão de 20 mL min^{-1} .

Foram consideradas 5 temperaturas diferentes (750, 800, 850, 900 e $950 \text{ }^{\circ}\text{C}$) e para cada ensaio foram feitas 4 repetições.

Nos ensaios isotérmicos em temperaturas abaixo de $850 \text{ }^{\circ}\text{C}$, foi necessário fazer a calcinação da amostra até $850 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Nestes experimentos fez-se o aquecimento com taxa de $30 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $850 \text{ }^{\circ}\text{C}$, esperou-se o equipamento se estabilizar por 5 minutos e iniciou-se o resfriamento com taxa de $30 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até a temperatura desejada. Em seguida procedeu-se conforme descrito no item 13 do procedimento de operação da balança TG.

A Figura 3 ilustra curvas obtidas na termogravimetria de calcinação seguida de sulfatação para um dos ensaios realizados. São mostrados perfis TG (ΔM), DTG (dM/dt) e da taxa de aquecimento (ΔT). As indicações de [1] até [2] sobre a curva TG mostram a perda de massa relacionada à conversão do calcário natural em CaO. Após a calcinação completa é injetado SO_2 na atmosfera do forno, e a sulfatação se desenvolve formando CaSO_4 [3]. Na curva DTG indica-se também o ponto de máxima taxa de sulfatação [4]. Para o

propósito deste estudo, a análise dos dados é feita a partir da calcinação total da amostra até a sulfatação completa (área em cinza).

Figura 3: Curva TG obtida em um ensaio a 900 °C em atmosfera dinâmica de nitrogênio.

3.3. ESCOLHA DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

3.3.1. MASSA DA AMOSTRA

Para o propósito deste trabalho, optou-se pela massa de 10 mg, pois esta quantidade garante que toda a amostra fique espalhada pelo suporte em uma monocamada, minimizando a resistência da transferência de massa.

Crnkovic (2003) estudou o ganho de massa de um calcário calcítico calcinado na etapa de sulfatação para 4 quantidades diferentes de amostra. Os resultados são reproduzidos na Tabela 3.

A autora observou que o ganho percentual de massa diminuiu com o aumento da quantidade de amostra possivelmente devido à dificuldade de acesso do SO_2 aos grãos de material localizados mais no interior da amostra.

Tabela 3: Valores de ganho de massa na sulfatação para diferentes massas de amostra de calcário calcítico (CRNKOVIC, 2003).

	Experimentos TG – Massa da Amostra (mg)			
	10	20	30	40
Ganho de massa na sulfatação (% massa)	84,4	83,0	81,9	80,0

3.3.2. GRANULOMETRIA

Neste estudo da sulfatação optou-se pela granulometria média de 545 μm , tamanho de partícula típico, utilizado nos reatores de leito fluidizado do NETeF.

A granulometria média do calcário foi obtida por meio de seleção entre duas peneiras sucessivas da série ASTM, de modo a compor a faixa mais estreita possível e minimizar o efeito da distribuição granulométrica. Neste caso a granulometria de 545 μm resultou da passagem pela peneira de 590 μm e retenção na peneira de 500 μm .

Silva (2003) avaliou o efeito da distribuição granulométrica para dois tipos de calcário (calcítico e dolomítico) na absorção de SO_2 em reator de leito fluidizado. O autor descreve que de um modo geral, a diminuição da granulometria do calcário proporciona aumento na absorção de SO_2 . Atribuiu esse comportamento a maior área específica, e à calcinação mais rápida e supostamente mais completa apresentada pelas partículas com granulometrias menores.

Segundo Kato et al. (1994)^{iv} apud Silva (2003) o uso de partículas muito pequenas em leito fluidizado é limitado pela elutriação do material devido a sua baixa velocidade terminal e pelo fato de partículas muito pequenas terem a tendência de se aglomerarem.

^{iv} KATO, K. et al (1994). Effective dry desulfurization by a powder-particle fluidized bed. Journal of Chemical Engineering of Japan, vol 27 no 3 pp 276-278.

3.3.3. PORTA-AMOSTRA

O porta-amostra, ou cadinho, usado neste estudo foi escolhido para suportar temperaturas de até 950 °C. Materiais como platina e alumina correspondem a esta necessidade. Outro requisito a ser considerado é o cadinho não interferir na reação de sulfatação.

Crnkovic (2003) avaliou a influência do suporte da amostra na reação de sulfatação e observou que nas mesmas condições experimentais, os resultados mostraram ganhos médios de massa de 82,9 e 72,6% com suporte de platina e de alumina respectivamente, após um tempo de 40 minutos de exposição ao SO₂. Comprovou assim a observação de Wieczorec-Ciurawa (1992) de que a platina exerce um efeito catalítico na reação de sulfatação.

Com base nestas observações, escolhe-se neste estudo cadinho de alumina, com 5,8 mm de diâmetro e 2,6 mm de altura (Figura 4), por suportar altas temperaturas e apresentar menor efeito sobre a reação de sulfatação quando comparado ao cadinho de platina.

Figura 4: Porta amostra de alumina.

3.3.4. CONCENTRAÇÃO DA SO₂

Crnkovic (2003) avaliou o efeito da concentração de SO₂ na sulfatação. Observou que houve um aumento de ganho de massa de 10 % quando a fração de SO₂ no gás reagente variou 10 para 20%. Quando a variação da fração de SO₂ foi 20 para 30 %, não ocorreu variação significativa no ganho de massa. Nestes ensaios foi aplicada vazão total de gás reagente de 100 mL min⁻¹ (10, 20 e 30 mL min⁻¹ de SO₂ e 90, 80 e 70 mL min⁻¹ de ar sintético).

A partir destas considerações optou-se pela vazão de 20 mL min⁻¹ de SO₂ com vazão do gás de arraste de 80 mL min⁻¹. A fração de SO₂ no gás reagente ficou em 20% da atmosfera total na balança TG. Esta escolha garante que a taxa de reação seja independente da concentração de SO₂, tornando-se de pseudo-ordem zero em relação a este gás, e os parâmetros avaliados sejam intrínsecos às partículas.

3.4. OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS

O efeito da temperatura na velocidade de reações foi identificado por Svante Arrhenius no fim do século XIX. Arrhenius plotou em um gráfico o logaritmo da constante de velocidade *versus* o inverso da temperatura absoluta, obtendo assim uma linha reta. Designou de (*ln A*) a interseção com a ordenada e (*-E_a/R*) a inclinação da reta (ATIKINS, 2001).

As duas constantes, *A* (*fator pré-exponencial*) e *E_a* (*energia de ativação*), são conhecidas como os parâmetros de Arrhenius da reação. O fator pré-exponencial (*A*) representa a frequência de colisões efetivas entre moléculas. A energia de ativação (*E_a*) é definida como a energia necessária para mover os reagentes através da barreira energética de forma que a reação possa ocorrer.

Em análise térmica as reações estudadas são reações quase sempre heterogêneas em temperaturas que são aumentadas continuamente de acordo com algum programa fixado (normalmente linear). A validade da aplicação da equação de Arrhenius para reações heterogêneas tem sido questionada, mas

os parâmetros E_a e A são determinados, ainda que seja difícil sua interpretação teórica (BROWN, 1988).

No presente trabalho são obtidos os parâmetros de Arrhenius para a reação de absorção do SO_2 pelo calcário, a partir de curvas termogravimétricas. O estudo é feito em condições isotérmicas em meio reativo heterogêneo. A escolha de estudar a cinética em condições isotérmicas deve-se ao fato da proximidade com as condições experimentais observadas em reatores de leito fluidizado na queima de carvão mineral.

O coeficiente de taxa (ou constante de velocidade) de reação (k), é então modelado pela expressão de Arrhenius, desenvolvida a partir da teoria cinética de gases, ou seja:

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad [7]$$

Sendo:

k - coeficiente de taxa de reação [s^{-1}]

T - a temperatura absoluta [K]

A - o fator pré-exponencial ou fator de frequência [s^{-1}]

E_a - a energia de ativação [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$]

R - a constante universal dos gases [$8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]

Na Equação [7] o termo exponencial, conhecido como fator ou distribuição de Boltzmann, especifica a fração das colisões com energia superior à energia de ativação. Multiplicado pela fração de colisões efetivas ou favoráveis, representada pelo fator pré-exponencial, define a frequência de reação ou coeficiente de taxa.

A equação de Arrhenius tem apenas justificativa qualitativa quando aplicada a processos reativos complexos (BURNHAM e BRAUN, 1999). Contudo, o atual estado do conhecimento em cinética de reações complexas ainda não produziu alternativa claramente melhor.

Para ocorrer absorção do SO₂ pelo calcário é necessário a difusão do SO₂ e O₂ ou SO₃ para dentro da partícula e a interação destes gases com a superfície reacional disponível.

Nos primeiros instantes de reação, os gases se difundem através dos poros das partículas do calcário e o processo controlador é a reação química com o CaO na superfície dos grãos. Uma vez formada a camada de CaSO₄, a difusão através das camadas de CaSO₄ se torna um fator limitante. Quando a camada de CaSO₄ alcança uma determinada espessura, a difusão no estado sólido (iônica) se torna o fator limitante (BORGWARDT e BRUCE, 1987; SIMONS et al., 1987; SNOW et al. 1988, FUERTE et al., 1994; QIN, 1995 al., 1988; LAUSEN et al., 2000).

A taxa de reação de absorção pode ser dada por:

$$-\frac{dm}{dt} \propto m^a C_{\text{SO}_2}^b C_{\text{O}_2}^c \quad \text{ou} \quad -\frac{dm}{dt} \propto m^a C_{\text{SO}_3}^d \quad [8]$$

Sendo:

m - massa de cálcio e magnésio disponíveis para a reação [kg]

C_{SO_2} , C_{O_2} , $C_{\text{SO}_3}^a$ - concentrações de gases na atmosfera da balança [kmol.m⁻³]

a , b , c , d - ordem da reação global em relação a cada um dos gases reagentes

De acordo com a literatura, apenas o CaO dos calcários é absorvente de SO_x nas temperaturas de interesse em processos de combustão (WEIDENANN et al., 1990; FUERTES et al., 1995). MgO não absorve SO_x posto que o produto MgSO₄ torna-se instável a altas temperaturas. Outro argumento é que a reação do MgO com o SO₂ é muito lenta e não ocorre sulfatação significativa (BORGWARDT e HARVEY, 1972). Contudo, alguns resultados obtidos no NETeF apontam uma possível atividade do MgO (PAGLIUSO et al., 2002). Há também na literatura evidência da ocorrência de MgSO₄ como produto da reação (BORGWARDT, 1970). Neste trabalho MgO é

tratado como absorvente.

Considera-se reação de primeira ordem em relação à massa da amostra e independente das concentrações de gases reagentes, isto é, assume-se pseudo-ordem zero em relação às concentrações dos gases reagentes. Não há informação na literatura de sulfatação de calcários que permita estabelecer a ordem de reação em relação à massa da amostra. Em geral assume-se ordem 1. Quanto aos gases reagentes, pratica-se concentrações altas o suficiente para que seus valores não afetem as taxas de reação (neste trabalho, 20% para SO₂ e 16% para O₂). Assim, assume-se $a=1$ e $b=c=d=0$.

Então tem-se:

$$-\frac{dm}{dt} \propto m \quad [9]$$

Introduzindo-se um coeficiente de taxa de reação (k), da Equação [9] tem-se:

$$-\frac{dm}{dt} = k m . \quad [10]$$

Assim, o coeficiente de taxa de reação resulta:

$$k = \left[-\frac{1}{m} \frac{dm}{dt} \right] \quad [11]$$

Substituindo a equação [7] na [11] e aplicando o operador logarítmico natural, obtém-se:

$$\ln \left[-\frac{1}{m} \frac{dm}{dt} \right] = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad [12]$$

Os valores de m , dm/dt e T são obtidos experimentalmente a partir das curvas TG e DTG, com relação a amostra de calcário. A massa transiente (m)

corresponde ao cálcio e magnésio disponíveis para a reação, obtida do balanço de massa presumindo-se que Ca e Mg sejam consumidos à mesma taxa, ou seja:

$$m = \left| \begin{array}{c} \text{massa inicial} \\ \text{de (Ca + Mg)} \end{array} \right| - \left| \begin{array}{c} \text{massa de (Ca + Mg) consumida pela} \\ \text{reação com SO}_3 \text{ (ou SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2) \end{array} \right| \quad [13]$$

(i) (ii)

Os termos (i) e (ii) são dados por:

$$\begin{aligned} |i| &= \left| \begin{array}{c} \text{massa de Ca + Mg disponível no} \\ \text{calcário natural para reação} \end{array} \right| \\ |ii| &= \left| \begin{array}{c} \text{massa de Ca reagido} \\ \text{do calcário calcinado} \end{array} \right| + \left| \begin{array}{c} \text{massa de Mg reagido} \\ \text{do calcário calcinado} \end{array} \right| \end{aligned}$$

Ou seja,

$$|i| = M_A (Y_{Ca} + Y_{Mg}) \quad [14]$$

$$\begin{aligned} |ii| &= (M_s - M_c) \cdot \left(\frac{W_{Ca}}{W_{SO_2} + \frac{1}{2} W_{O_2}} \right) \cdot \left(\frac{Y_{Ca}}{Y_{Ca} + Y_{Mg}} \right) \\ &\quad + (M_s - M_c) \cdot \left(\frac{W_{Mg}}{W_{SO_2} + \frac{1}{2} W_{O_2}} \right) \cdot \left(\frac{Y_{Mg}}{Y_{Ca} + Y_{Mg}} \right) \end{aligned} \quad [15]$$

Sendo:

M_A - massa da amostra (calcário natural) em TG [kg]

Y_{Ca} - fração em massa de cálcio no calcário natural [kg]

Y_{Mg} - fração em massa de magnésio no calcário natural [adim.]

M_s - massa do calcário sulfatado [adim.]

M_c - massa do calcário calcinado [kg]

W_{Ca} - massa molar de cálcio [$\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$]

W_{Mg} - massa molar de magnésio [$\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$]

W_{SO_2} - massa molar de SO_2 [$\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$]

W_{O_2} - massa molar do O_2 [$\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$]

Substituindo [14] e [15] em [13] obtém-se m :

$$m = M_A (Y_{Ca} + Y_{Mg}) - \left\{ (M_s - M_c) \cdot \left[\frac{(W_{Ca} Y_{Ca} + W_{Mg} Y_{Mg})}{(W_{SO_2} + \frac{1}{2} W_{O_2}) \cdot (Y_{Ca} + Y_{Mg})} \right] \right\}. \quad [16]$$

Para a obtenção de dm/dt é necessário derivar a equação [16]. Nesta expressão apenas a massa que está sendo sulfatada (M_s) está variando no tempo. Tem-se então:

$$\frac{dm}{dt} = - \left[\frac{(W_{Ca} Y_{Ca} + W_{Mg} Y_{Mg})}{(W_{SO_2} + \frac{1}{2} W_{O_2}) \cdot (Y_{Ca} + Y_{Mg})} \right] \frac{dM_s}{dt}. \quad [17]$$

A equação [16] foi desenvolvida para atmosfera de ar. Para o cálculo de m em atmosfera inerte, como por exemplo, em atmosfera de nitrogênio, tem-se:

$$m = M_A (Y_{Ca} + Y_{Mg}) - \left\{ (M_s - M_c) \cdot \left[\frac{(W_{Ca} Y_{Ca} + W_{Mg} Y_{Mg})}{W_{SO_2} (Y_{Ca} + Y_{Mg})} \right] \right\}. \quad [18]$$

$$\frac{dm}{dt} = - \left[\frac{(W_{Ca} Y_{Ca} + W_{Mg} Y_{Mg})}{W_{SO_2} \cdot (Y_{Ca} + Y_{Mg})} \right] \frac{dM_s}{dt}. \quad [19]$$

Para a obtenção dos parâmetros cinéticos em atmosfera de Ar substitui-se as equações [16] e [17] na equação [12]:

$$\ln \left[- \frac{ - \left[\frac{(W_{Ca} Y_{Ca} + W_{Mg} Y_{Mg})}{(W_{SO_2} + \frac{1}{2} W_{O_2}) \cdot (Y_{Ca} + Y_{Mg})} \right] \left(\frac{dM_s}{dt} \right)}{M_A (Y_{Ca} + Y_{Mg}) - \left\{ (M_s - M_c) \cdot \left[\frac{(W_{Ca} Y_{Ca} + W_{Mg} Y_{Mg})}{(W_{SO_2} + \frac{1}{2} W_{O_2}) \cdot (Y_{Ca} + Y_{Mg})} \right] \right\}} \right] = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad [20]$$

Para a obtenção dos parâmetros cinéticos em atmosfera de nitrogênio substitui-se as equações [18] e [19] na equação [12]:

$$\ln \left[- \frac{ - \left[\frac{(W_{Ca} Y_{Ca} + W_{Mg} Y_{Mg})}{W_{SO_2} \cdot (Y_{Ca} + Y_{Mg})} \right] \left(\frac{dM_s}{dt} \right)}{M_A (Y_{Ca} + Y_{Mg}) - \left\{ (M_s - M_c) \cdot \left[\frac{(W_{Ca} Y_{Ca} + W_{Mg} Y_{Mg})}{W_{SO_2} \cdot (Y_{Ca} + Y_{Mg})} \right] \right\}} \right] = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad [21]$$

A partir dos dados empíricos calcula-se os valores do primeiro termo à esquerda da equação [20] ou [21] em cada temperatura estudada. Plota-se então este termo *versus* $1/T$ (K). Por regressão linear obtém-se o coeficiente angular ($-E_a/R$) e o coeficiente linear (A) da reta.

As frações mássicas de Y_{Ca} e Y_{Mg} e massas moleculares do cálcio, magnésio, SO_2 e O_2 são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Frações mássicas e massa molecular dos componentes reacionais

Fração Molar		Massa Molecular ou Atômica			
Y_{Ca}	Y_{Mg}	W_{Ca}	W_{Mg}	W_{SO_2}	W_{O_2}
0,3534	0,0035	40,078	24,305	64,064	31,998

Os valores de M_A , M_s , M_c e dM/dt são dados obtidos nas curvas TG e DTG, conforme mostrado na Figura 5.

Figura 5: Dados obtidos nas curvas TG e DTG para o cálculo da massa de cálcio e magnésio disponíveis para a reação e de sua taxa.

3.5. CÁLCULO DA EFETIVIDADE

Em análises cinéticas de processos reativos gás-sólido geralmente determina-se efetividades de reação levando-se em conta áreas superficiais internas e externas de particulados reativos.

O fator de efetividade é normalmente utilizado para representar o grau que a reação ocorre dentro da estrutura interna do sólido. O máximo valor igual a 1 indica que a reação ocorre igualmente ao longo da estrutura interna de poros. Fator de efetividade baixo ($\ll 1$) está associado com forte resistência de difusão nos poros e indica que a estrutura interna não participa significativamente da reação, i.e., que a reação ocorre principalmente na superfície externa de partículas individuais (BORGWARDT e HARVEY, 1972).

Uma definição comum é o denominado fator de efetividade interno, que relaciona a taxa de reação real àquela que resultaria se toda a superfície interna de uma partícula fosse exposta à concentração de gás presente na sua superfície externa. Se a concentração de gás considerada for aquela de uma fase fluida distante da superfície da partícula, a efetividade é dita global (FOGLER, 1999).

No presente trabalho assume-se efetividade (η) como a relação entre o coeficiente de taxa de reação e o seu valor máximo. Assim, a efetividade representa o decaimento da taxa de reação no tempo, e é dada por:

$$\eta = \frac{k}{k_{\max}} = \frac{\left[-\frac{1}{m} \frac{dm}{dt} \right]}{\left[-\frac{1}{m} \frac{dm}{dt} \right]_{\max}} \quad [22]$$

3.6. CÁLCULO DA CONVERSÃO

A conversão de um reagente i indica uma relação quantitativa entre o número de moles da espécie alimentada no processo e o número de moles desta mesma espécie que efetivamente reagem. A conversão pode ser apresentada na forma percentual :

$$\text{Conversão}(\%) = \frac{\text{moles de } i \text{ que reagem}}{\text{moles de } i \text{ alimentados no processo}} \times 100 \quad [23]$$

Em um processo operando em regime estacionário, a quantidade de moles da espécie química i que reage é igual à diferença entre a quantidade de moles de i que entram no processo (n_e) e a quantidade de moles de i que saem (n_s). Desta forma, em regime estacionário:

$$\text{Conversão}(\%) = \frac{n_e - n_s}{n_e} \times 100 \quad [24]$$

Para os ensaios de absorção de SO_2 por calcário em balança termogravimétrica tem-se:

$$X = \frac{n_{\text{SO}_2}}{n_{\text{Ca}} + n_{\text{Mg}}} \times 100 \quad [25]$$

Sendo:

n_{SO_2} - quantidade molar de SO_2 absorvida

n_{Ca} , n_{Mg} – quantidade molar de Ca e de Mg na amostra.

A variação de massa do calcário calcinado (ΔM) após a injeção de SO_2 na balança termogravimétrica é:

$$\Delta M = M_{SO_2} + M_{O_2} = n_{SO_2} W_{SO_2} + n_{O_2} W_{O_2} \quad [26]$$

Dada a reação:

tem-se que:

$$\frac{n_{SO_2}}{n_{O_2}} = \frac{1}{\frac{1}{2}} \therefore n_{O_2} = \frac{1}{2} n_{SO_2} \quad [27]$$

Substituindo a equação [27] na equação [26]:

$$\Delta M = n_{SO_2} (W_{SO_2} + \frac{1}{2} W_{O_2}) \therefore n_{SO_2} = \frac{\Delta M}{(W_{SO_2} + \frac{1}{2} W_{O_2})} \quad [28]$$

O número de moles de cálcio (n_{Ca}) e magnésio (n_{Mg}) disponível na amostra é dado por:

$$n_{Ca} + n_{Mg} = M_A \left(\frac{Y_{Ca}}{W_{Ca}} + \frac{Y_{Mg}}{W_{Mg}} \right) \quad [29]$$

Substituindo as equações [28] e [29] na equação [25] obtém-se a

equação para cálculo de conversão em atmosfera de ar:

$$X = \frac{\frac{\Delta M_S}{W_{SO_2} + W_{1/2O_2}}}{M_A \left(\frac{Y_{Ca}}{W_{Ca}} + \frac{Y_{Mg}}{W_{Mg}} \right)} \times 100 \quad [30]$$

Em atmosfera de nitrogênio tem-se:

$$X = \frac{\frac{\Delta M_S}{W_{SO_2}}}{M_A \left(\frac{Y_{Ca}}{W_{Ca}} + \frac{Y_{Mg}}{W_{Mg}} \right)} \times 100 \quad [31]$$

Os valores de ΔM_S e M_A são dados empíricos obtidos na curva TG, conforme mostrado na Figura 5. O cálculo de ΔM_S é dado pela equação:

$$\Delta M_S = M_F - M_C \quad [32]$$

Sendo M_F a massa final após sulfatação completa da massa inicial (M_C) do calcário calcinado.

3.7. AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS

Qualquer medida experimental está sujeita a erro, ou seja, haverá sempre uma diferença entre o valor verdadeiro e o valor medido (LEITE, 1996). Entretanto não se pode comparar o valor medido com o valor verdadeiro se este não é conhecido.

Como estimativa do valor verdadeiro é usual utilizar a média aritmética das medidas (SHIMAKURA e RIBEIRO Jr., 2005). A média aritmética é dada por:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{N} \quad [33]$$

Sendo:

$\bar{X}$ - média aritmética

X_i - valores obtidos em cada repetição dos ensaios

N - quantidade de repetições.

De forma complementar deve-se também avaliar como se comporta a distribuição dos dados ao redor de sua média aritmética. Uma medida dessa dispersão é o desvio padrão (PARADINE e RIVETT, 1974; LEITE, 1996), dado por:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{N - 1}} \quad [34]$$

Sendo:

σ - desvio padrão.

É conveniente comparar o espalhamento dos resultados em diferentes condições de valores médios. Para tal normaliza-se o desvio padrão em função da média aritmética das medidas, definindo um coeficiente de variação (CV) (LEITE, 1996), dado por:

$$CV = \frac{\sigma}{\bar{X}} \times 100 \quad [35]$$

Quanto menor o CV mais preciso é o resultado obtido no experimento.

De acordo com Gomes (1973) os valores de CV são considerados baixos quando inferiores a 10%, médios quando de 10 a 20%, altos quando de 20 a 30%, e muito altos quando superiores a 30%. A classificação dada por Gomes (1973) é baseada em “ensaios agrícolas de campo”.

Como critério de aceitação dos ensaios, será considerado como aceitável, valores de CV < 25%, deixando claro que este critério foi baseado na experimentação, sendo específico para este estudo.

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos e as discussões dos resultados.

Enfatiza-se que estes resultados são válidos para as condições estudadas no presente trabalho, descritas no item 3.3. Comparações com dados de literatura devem ser cuidadosas, levando-se em consideração diferenças nas condições experimentais praticadas.

4.1. ESTUDO CINÉTICO-QUÍMICO DA REAÇÃO DE SULFATAÇÃO

Em estudos de reações heterogêneas fluido-sólidos, como no presente estudo, a energia de ativação é enormemente afetada por efeitos de transporte intrapartícula. Fatores como bloqueio de poros, sinterização e tamanho de partícula assumem importância crucial (JAMES e HUGHES, 1976; IISA e HUPA, 1992; CRNKOVIC, 2003). Nestes casos a energia de ativação é melhor denominada por *Energia de Ativação Aparente*.

Como descrito no item 3.2.2, foram feitos 4 ensaios termogravimétricos (replicatas) para cada temperatura escolhida (750, 800, 850, 900 e 950 °C) em cada atmosfera estudada (ar sintético e nitrogênio). A Figura 6 apresenta um conjunto destes testes para a temperatura de 900 °C em atmosfera de nitrogênio, ilustrando a dispersão dos resultados.

Figura 6: Conjunto de Curvas TG de 4 testes aplicados a 900 °C em atmosfera de nitrogênio.

A Figura 7 mostra as curvas da derivada temporal (curvas DTG) das curvas TG apresentadas na Figura 6.

Figura 7: Conjunto de Curvas DTG das curvas TG da Figura 6 de 4 testes aplicados a 900 °C em atmosfera de nitrogênio.

Observa-se boa concordância nas curvas DTG, especialmente na altura do pico máximo. Porém no estudo cinético, além de dm/dt também são utilizados dados da curva TG (M_A , M_C e M_S), notando-se considerável dispersão nos resultados obtidos.

A determinação dos parâmetros cinéticos foi feita com base nas curvas TG e DTG para todas as temperaturas ensaiadas, apresentando comportamento semelhante aos mostrados na Figura 6 e Figura 7. As curvas TG e DTG para todas as temperaturas ensaiadas nas atmosferas de ar e nitrogênio, são apresentadas no Apêndice 1 e Apêndice 2 respectivamente.

Nota-se que em todas as curvas TG do Apêndice 1 e Apêndice 2 há uma perda de massa entre 1200 e 1800 s, correspondente à perda de CO_2 . Entretanto, antes deste evento, em algumas curvas nota-se pequenos degraus correspondentes ao fenômeno da decrepitação (McINTOSHI et al., 1990; McCAULEY e JOHNSON, 1991). A decrepitação é um fenômeno termomecânico provocado por pequenas explosões dentro das partículas, devido à pressão de vapor da água no retículo cristalino. Quanto ocorre este fenômeno no ensaio TG, as explosões fazem com que algumas partículas sejam lançadas para fora do porta-amostra, ocorrendo os degraus observados nas curvas TG. É importante observar que a decrepitação não interfere nos resultados finais, pois para os cálculos utiliza-se como valor da massa inicial, a massa imediatamente antes do início do processo de calcinação.

Neste estudo os parâmetros cinéticos serão obtidos considerando-se o coeficiente de taxa de reação dado em função do seu valor temporal máximo (k_{max}). Neste caso os parâmetros de Arrhenius serão obtidos no ponto onde a taxa de reação é máxima, ou seja, no pico da curva DTG.

Pode-se então reescrever a equação [12] como:

$$\ln \left[- \left(\frac{1}{m} \frac{dm}{dt} \right)_{\max} \right] = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad [36]$$

Para a obtenção dos parâmetros cinéticos em atmosfera de ar a

equação [20], passa a ser reescrita como:

$$\ln \left[- \frac{ \left[\frac{(W_{Ca} Y_{Ca} + W_{Mg} Y_{Mg})}{(W_{SO_2} + \frac{1}{2} W_{O_2}) \cdot (Y_{Ca} + Y_{Mg})} \right] \left(\frac{dM_s}{dt} \right)_{\max} }{ M_A (Y_{Ca} + Y_{Mg}) - \left\{ (M_s - M_c) \cdot \left[\frac{(W_{Ca} Y_{Ca} + W_{Mg} Y_{Mg})}{(W_{SO_2} + \frac{1}{2} W_{O_2}) \cdot (Y_{Ca} + Y_{Mg})} \right] \right\} } \right] = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad [37]$$

Para a obtenção dos parâmetros cinéticos em atmosfera de nitrogênio substitui-se as equações [18] e [19] na equação [12]:

$$\ln \left[- \frac{ \left[\frac{(W_{Ca} Y_{Ca} + W_{Mg} Y_{Mg})}{W_{SO_2} \cdot (Y_{Ca} + Y_{Mg})} \right] \left(\frac{dM_s}{dt} \right)_{\max} }{ M_A (Y_{Ca} + Y_{Mg}) - \left\{ (M_s - M_c) \cdot \left[\frac{(W_{Ca} Y_{Ca} + W_{Mg} Y_{Mg})}{W_{SO_2} \cdot (Y_{Ca} + Y_{Mg})} \right] \right\} } \right] = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad [38]$$

No estudo cinético-químico da reação de sulfatação procedeu-se conforme descrito no item 3.4. O resultado obtido em atmosfera de ar é apresentado na Figura 8.

Figura 8: Valores médios de $\ln \left[- \left(\frac{1}{m} \frac{dm}{dt} \right)_{\max} \right]$ versus $1/T$ para os ensaios isotérmicos nas temperaturas de 750 à 950 °C em atmosfera dinâmica de ar. As barras indicam o desvio padrão em relação à média.

Observa-se na Figura 8 que as taxas de reação média para as temperaturas de 900 e 950 °C são bem mais baixas que as taxas para as temperaturas de 750 a 850 °C. Este mesmo comportamento foi observado por Crnkovic (2003) para calcário dolomítico com granulometria média de 650 μm em atmosfera de ar. Esse comportamento indica uma mudança no mecanismo de reação nas temperaturas mais elevadas, possivelmente devido à sinterização do sorvente e/ou re-emissão do SO_2 . Neste caso escolheu-se analisar a faixa de temperatura inferior a 850 °C, onde tais efeitos não ocorrem.

Devido à exclusão das duas temperaturas mais elevadas, foram feitos ensaios complementares nas temperaturas de 650 e 700 °C. Assim, aplica-se análise a partir de 5 pontos como previsto inicialmente, mantendo a qualidade na caracterização do comportamento cinético. Os parâmetros cinéticos em atmosfera de ar foram obtidos entre as temperaturas de 650 e 850 °C. O resultado é apresentado na Figura 9.

Figura 9: Valores médios de $\ln\left[-\left(\frac{1}{m} \frac{dm}{dt}\right)_{\max}\right]$ versus $1/T$ para os ensaios isotérmicos nas temperaturas de 650 a 850 °C em atmosfera dinâmica de ar. As barras indicam o desvio padrão em relação à média.

A partir dos parâmetros obtidos na regressão linear calcula-se o fator pré-exponencial (A) e a energia de ativação aparente (E_a). Em atmosfera de ar o coeficiente de taxa de reação máxima (k_{max}) é dado pela equação:

$$k_{max}(T) = 0,822 \exp\left(\frac{4,446}{RT}\right)$$

Nos ensaios em atmosfera de nitrogênio não foi observada mudança de mecanismo de reação nas temperaturas de 900 e 950 °C. Devido a isto, os parâmetros cinéticos foram determinados como inicialmente previsto, ou seja, entre as temperaturas de 750 e 950 °C.

A Figura 10 apresenta os resultados obtidos em atmosfera de nitrogênio.

Figura 10: Valores médios de $\ln\left[-\left(\frac{1}{m} \frac{dm}{dt}\right)_{max}\right]$ versus $1/T$ para os ensaios isotérmicos nas temperaturas de 750 à 950 °C em atmosfera dinâmica de nitrogênio. As barras indicam o desvio padrão em relação à média.

Por regressão linear, obtém-se k_{max} em atmosfera de nitrogênio dado pela equação:

$$k_{\max}(T) = 1,071 \exp\left(\frac{3,748}{RT}\right)$$

As E_a reportadas na literatura variam desde unidades até centenas de kJ mol^{-1} (IISA e HUPA, 1992; HAJALIGOL et al., 1988; CRNKOVIC, 2003, FUERTES et al., 1994). Essas diferenças se devem a vários fatores, incluindo tipo de calcário, idade geológica, composição química, heterogeneidade dos calcários, granulometria do calcário e condições de ensaios, como atmosfera da balança, pressão, entre outros.

Devido a todos estes fatores pode-se dizer que a diferença entre os parâmetros cinéticos obtidos nas duas atmosferas estudadas não é significativa, mesmo considerando-se que foram obtidos em faixas de temperaturas diferentes.

As energias de ativação aparente obtidas neste trabalho estão dentro de faixas relatadas na literatura. A ordem de grandeza dos resultados obtidos sugere que o processo reativo seja controlado por difusão de Knudsen, que resulta em valores de E_a da ordem de 4 kJ mol^{-1} segundo Fuertes et al. (1994).

A difusão de Knudsen ocorre quando o livre caminho médio entre moléculas do gás é maior que o diâmetro de poros do sólido. Neste caso, as moléculas colidem mais freqüentemente com as paredes dos poros do que entre si (FOGLER, 2002).

Na Figura 8, Figura 9 e Figura 10 observa-se também dispersões dos resultados ao redor dos valores médios. Estas serão estatisticamente avaliadas posteriormente, no item 4.4.

4.2. EFETIVIDADE DA REAÇÃO DE SULFATAÇÃO

Neste trabalho convencionou-se padronizar os resultados estabelecendo-se os seguintes critérios: chamou-se de tempo zero (t_0), 100 s antes do pico máximo da curva DTG, e tempo final (t_∞), 200 s após o tempo zero. Observa-se que, em todos os ensaios, em $t=t_0$ a amostra encontrava-se totalmente calcinada, em atmosfera sem SO_2 , e na temperatura de ensaio

(DTG igual zero). Em $t=t_{\infty}$ a amostra encontrava-se, em todas os ensaios, completamente sulfatada (DTG igual a zero).

Com os dados das curvas TG e DTG calculou-se a efetividade ($\eta=k/k_{max}$) para os 4 ensaios em cada uma das temperaturas estudadas. As curvas médias dos 4 ensaios são apresentadas na Figura 11 para atmosfera de ar, e na Figura 12 para atmosfera de nitrogênio.

Figura 11: Efetividade *versus* tempo de sulfatação em atmosfera dinâmica de ar nas temperaturas estudadas. O tempo de 100 s equivale ao tempo de $k_{max} = \left[- \left(\frac{1}{m} \frac{dm}{dt} \right)_{max} \right]$.

Figura 12: Efetividade *versus* tempo de sulfatação em atmosfera dinâmica de nitrogênio nas temperaturas estudadas. O tempo de 100 s equivale ao tempo de $k_{max} = \left[- \left(\frac{1}{m} \frac{dm}{dt} \right)_{max} \right]$.

Observa-se que as curvas obtidas nas duas atmosferas estudadas são semelhantes e não apresentam diferenças qualitativas. Porém, nota-se que em atmosfera de ar, a partir de 120 s, a efetividade foi mais afetada pela temperatura.

Para melhor comparação quantitativa dos resultados, calculou-se a área abaixo das curvas de efetividade. Os resultados são apresentados na Tabela 5 e Tabela 6 para as atmosferas de ar e de nitrogênio, respectivamente.

Tabela 5: Área abaixo da curva de efetividade e efetividade média na sulfatação do calcário, em atmosfera de ar nas temperaturas estudadas

Temperatura (°C)	Área da Curva de Efetividade (s)			Efetividade Média
	0 a 100 s	100 a 200 s	0 a 200 s	
750	26,8214	27,6614	54,4829	0,2724
800	27,3405	29,7413	57,0818	0,2854
850	26,5898	28,8169	55,4066	0,2770
900	27,2424	29,7500	56,9924	0,2850
950	27,2054	29,5345	56,7399	0,2837

Tabela 6: Área abaixo da curva de efetividade e efetividade média na sulfatação do calcário, em atmosfera de nitrogênio nas temperaturas estudadas

Temperatura (°C)	Área da Curva de Efetividade			Efetividade Média
	0 a 100 s	100 a 200 s	0 a 200 s	
750	29,0416	30,8742	59,9158	0,2996
800	29,607	30,3084	59,9154	0,2996
850	30,2848	30,4574	60,7422	0,3037
900	30,4327	32,4034	62,836	0,3142
950	28,9626	31,0128	59,9755	0,2999

A segunda coluna na Tabela 5 e Tabela 6 apresenta os valores da área abaixo da curva de efetividade no intervalo de tempo de 0 a 100 s. Nota-se na Figura 11 e Figura 12 que este intervalo de tempo a efetividade está

aumentando com o tempo até o seu valor máximo ($\eta=1$). Esse crescimento corresponde ao tempo necessário para que o gás reativo difunda-se para o interior das partículas, até que a condição de máxima efetividade de reação seja atingida.

A terceira coluna na Tabela 5 e Tabela 6, apresenta os valores da área abaixo da curva de efetividade no intervalo de tempo de 100 a 200 s. Nota-se na Figura 11 e Figura 12 que neste intervalo de tempo a efetividade é progressivamente reduzida ao longo do tempo. Ocorre que com a evolução do processo reativo os poros das partículas de calcário são progressivamente bloqueados pelo produto CaSO_4 , e a área superficial interna é reduzida e/ou tornada inacessível.

A quarta coluna na Tabela 5 e Tabela 6, apresenta os valores da área total abaixo da curva de efetividade (de 0 a 200 s) e, finalmente, a quinta coluna apresenta a efetividade média. O cálculo da efetividade média ($\eta_{\text{Média}}$), é dado pela equação:

$$\eta_{\text{Média}} = \frac{\text{Área total abaixo da curva de efetividade}}{\text{Tempo de processo}} \quad [39]$$

Neste trabalho o tempo de processo considerado foi 200 s para todas as temperaturas estudadas.

Observa-se na Tabela 5 e Tabela 6 que em todos os ensaios não houve diferenças significativas na área abaixo da curva quando comparado o intervalo de tempo em que a efetividade está aumentando com o intervalo de tempo em que efetividade decresce. Este comportamento é de fato plausível já que tanto o preenchimento dos poros das partículas nas etapas iniciais, quanto o aumento da resistência ao fluxo de gás intra-partícula ao longo do processo, são fenômenos difusivos.

A Figura 13 mostra a efetividade média em função da temperatura nas duas atmosferas estudadas.

Figura 13: Efetividade média da absorção de enxofre pelo calcário em atmosferas dinâmicas de ar e de nitrogênio, em função da temperatura.

Para todas as temperaturas ensaiadas, a efetividade média no intervalo de 200 s resultou ligeiramente superior em atmosfera de nitrogênio. Assim, o oxigênio presente na atmosfera de ar parece exercer um leve efeito redutivo sobre as taxas de reação.

Os valores máximos de efetividade média foram encontrados a 800 °C em atmosferas de ar (0,2854), e a 900 °C em atmosfera de nitrogênio (0,3142).

A Tabela 5 e Tabela 6 mostram efetividades médias de reação entre 0,2724 e 0,3142, estabelecidas ao longo do tempo total de sulfatação de 200 s. Ocorre que, em sistemas de dessulfuração tais como reatores de leito fluidizado, tem-se tempos de exposição do calcário aos gases contendo enxofre muito superiores a 200 s. Nesses casos a eficiência média de sulfatação cai acentuadamente. Considera-se, por exemplo, um tempo de residência do calcário num combustor de leito fluidizado de 1 hora (típico de instalações de pequena escala). Assumindo que o controle da sulfatação seja intrínseco, não afetado pela atmosfera e condições de transporte no meio fluidizado do reator, a efetividade média a 850 °C resultaria em 0,0169.

4.3. CONVERSÃO DO CaO EM CaSO₄

Para avaliar o efeito da temperatura e da atmosfera na conversão do CaO em CaSO₄ são utilizadas as curvas TG.

Para o cálculo da conversão assumiu-se, como já descrito no item 4.2, o tempo zero (t_0) a 100 s antes do pico máximo da curva DTG, e tempo final (t_∞) de sulfatação a 500 s após o tempo zero. Em todos os ensaios no tempo inicial a amostra encontrava-se totalmente calcinada, em atmosfera sem SO₂, e na temperatura de ensaio. O tempo final excede o necessário para sulfatação total. Este fato pode ser verificado nas curvas DTG (Apêndice 1 e Apêndice 2).

Na Figura 14 e a Figura 15 apresenta-se a variação de massa percentual após injeção de SO₂ na balança TG nas atmosferas de ar e nitrogênio, respectivamente. Cada curva corresponde à média de 4 replicatas para cada temperatura estudada.

Figura 14: Valores médios da variação de massa na sulfatação do calcário em função do tempo em atmosfera de ar, nas condições isotérmicas de 750, 800, 850, 900 e 950 °C.

Figura 15: Valores médios da variação de massa na sulfatação do calcário em função do tempo em atmosfera de nitrogênio, nas condições isotérmicas de 750, 800, 850, 900 e 950 °C.

Observa-se o mesmo comportamento nas curvas de variação de massa em todas as temperaturas estudadas. A Figura 14 mostra que em atmosfera de ar o valor final da variação de massa percentual após a sulfatação decresceu na seguinte ordem: $800 \approx 850 > 750 > 900 > 950$ °C. Em atmosfera de nitrogênio obteve-se a seguinte ordem: $900 > 950 \approx 850 > 800 > 750$ °C (Figura 15). As variações de ganho de massa na sulfatação, em ambas as atmosferas, mostram uma forte dependência da temperatura.

Em atmosfera de ar a massa final em altas temperaturas (900 e 950 °C), resultou inferior ao valor encontrado para a temperatura de 750 °C. Em atmosfera de nitrogênio observou-se uma diminuição na massa final a 950 °C quando comparada ao valor a 900 °C. Nota-se também que em atmosfera de nitrogênio, as curvas permaneceram coincidentes até uma variação de massa maior quando comparadas com as curvas obtidas em atmosfera de ar sintético. Este comportamento anômalo nas curvas em atmosfera de ar sintético e as inversões de comportamento em ambas atmosferas, supostamente devem-se à sinterização do sorvente e/ou re-emissão de SO_2 .

Crnkovic (2003) investigou o efeito da temperatura na reação de

sulfatação de um calcário previamente calcinado nas mesmas condições do presente trabalho, em atmosfera de ar. A autora obteve comportamentos semelhantes, atribuindo-os à sinterização, responsável por perda de área superficial interna. O resultado obtido por Crnkovic (2003) é apresentado na Figura 16.

Figura 16: Curvas TG da calcinação do calcário CI previamente calcinado e hidratado, seguida de sulfatação nas temperaturas de 700, 800 e 900 °C. Condições: razão de aquecimento: 30 °C min⁻¹. A numeração indica: (1) perda de água (2) desidroxilação e (3) perda de CO₂. (CRNKOVIC, 2003).

Com base nas curvas TG obtidas, calculou-se a conversão (X) por meio das equações [30] e [31], para atmosfera de ar e nitrogênio respectivamente.

No cálculo da variação de massa do calcário calcinado após a injeção de SO₂ (ΔM_S) é considerada como massa inicial, a massa calcinada (M_c) no tempo t_0 e como massa final (M_F), a massa sulfatada no tempo t_∞ .

Os valores médios de conversão (obtidos para curvas TG médias) são apresentados na Tabela 7 e Figura 17.

Tabela 7: Conversão média percentual da absorção de Enxofre pelo calcário CaO em atmosferas de ar e nitrogênio

Temperatura (°C)	Conversão média* em atmosfera de Ar (%)	Conversão média* em atmosfera de N ₂ (%)
750	38,0	50,5
800	41,1	54,6
850	41,3	55,0
900	36,4	58,0
950	35,0	56,1

$$* \left[\frac{n^{\circ} \text{ moles de Ca + Mg utilizados para absorver SO}_2}{n^{\circ} \text{ . moles de Ca + Mg na amostra}} \times 100 \right]$$

Observa-se na Tabela 7 que os valores de conversão para cada temperatura estudada resultaram maiores em atmosfera de nitrogênio. Em atmosfera de ar o valor máximo de conversão (41,3%) ocorreu na temperatura de 850 °C, enquanto que em atmosfera de N₂ o valor máximo (58,0%) ocorreu a 900 °C. Assim, levando-se em consideração estes valores máximos, a máxima conversão em atmosfera de nitrogênio resultou aproximadamente 29% maior que em atmosfera de ar.

Na Figura 17 é apresentada a conversão média percentual em função da temperatura nas duas atmosferas estudadas.

Nota-se na Figura 17 que tanto para a atmosfera de ar quanto de nitrogênio que a conversão aumentou com a temperatura até um ponto de máximo, decaindo a seguir. Considerou-se o ponto de máximo do ajuste polinomial como a temperatura ótima da conversão de CaO em CaSO₄. A temperatura ótima de sulfatação resultou entre 800 e 850 °C em atmosfera de ar, e muito próxima de 900 °C para atmosfera de nitrogênio.

Os resultados obtidos neste trabalho são coerentes com dados de literatura. Moss (1975) estudou a eficiência de absorção de SO₂ por partículas de calcário com granulometria de 100 a 200 µm, em leito fluidizado com gases da queima de óleo combustível com 4% de enxofre. Empregou temperaturas

de processo entre cerca de 805 e 914 °C, e observou máxima conversão em torno de 865 °C.

Figura 17: Conversão percentual da absorção de enxofre pelo CaO em atmosfera dinâmica de ar e de nitrogênio em função da temperatura. As barras indicam o desvio padrão em relação à média.

Costa (2000) estudou o efeito da temperatura sobre a conversão e o coeficiente global de taxa de reação na absorção de SO₂ por calcário, com granulometria média de 650 µm, em leito fluidizado com ar contendo 1000 ppm de SO₂. Aplicou temperaturas de processo entre 700 e 958 °C. Embora tenha obtido coeficiente global de taxa de reação máximo em torno de 881 °C, conversão manteve-se crescente com a temperatura, não apresentando um máximo no intervalo estudado.

Não há um consenso na literatura a respeito da influência do O₂ na absorção do SO₂ pelo calcário.

Os resultados de Liping et al. (2001) indicaram que a maior absorção de enxofre pelo calcário deu-se em atmosfera contendo O₂, e a menor em atmosfera de N₂.

Dennis e Hayhurst (1990) estudaram a conversão da absorção de SO₂

por calcário em leito fluidizado, em atmosfera com quantidades variáveis de O_2 e N_2 . Concluíram que a conversão aumentou com o decréscimo da fração molar de O_2 , porém a adição de uma pequena quantidade de O_2 acelerou a taxa de sulfatação sem que ocorresse uma diminuição significativa na conversão.

Dam-Johansen e Ostergaard (1991-IV) observaram que taxas de sulfatação de calcário aparentam independentes da concentração de O_2 para temperaturas abaixo de $735\text{ }^{\circ}\text{C}$, e aumentam na presença de O_2 acima de $830\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.4. AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS

De um modo geral, para as 2 atmosferas estudadas, observou-se dispersão dos resultados em torno da média, dado pelo desvio padrão, tanto nos resultados do estudo cinético quanto nos resultados de conversão.

Possivelmente esta dispersão deve-se à heterogeneidade da amostra, tanto em termos de composição química quanto em termos de granulometria.

Para avaliar a precisão dos resultados obtidos nos estudos cinético-químicos e de conversão, calculou-se o coeficiente de variação (CV), através da equação [35].

A Tabela 8 apresenta valores do coeficiente de variação (CV) obtidos nos resultados do estudo cinético-químico, que são apresentados no Apêndice 5 e Apêndice 6.

Mesmo que o valor de CV possa ser considerado alto para a temperatura de $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ em atmosfera de nitrogênio, de acordo com a classificação dada por Gomes (1973), este encontra-se dentro da faixa de aceitação adotada neste trabalho, ou seja, $< 25\%$. (ver item 3.7).

Tabela 8: Análise estatística dos valores de $\ln(k_{max})$ obtidos no estudo cinético-químico na absorção de enxofre por calcário em atmosfera de ar e de nitrogênio.

Temp. (°C)	Atmosfera de Ar			Atmosfera de Nitrogênio		
	Média $\ln(k_{max})$	Desvio Padrão	CV (%)	Média $\ln(k_{max})$	Desvio Padrão	CV (%)
650	-0,73976	0,07339	-9,92065	-	-	-
700	-0,75142	0,02471	-3,28858	-	-	-
750	-0,73194	0,07806	-10,6655	-0,38885	0,06298	-16,1972
800	-0,68873	0,04454	-6,46631	-0,33679	0,04946	-14,6865
850	-0,67082	0,03564	-5,31308	-0,33563	0,08252	-24,5871
900	-0,86196	0,05500	-6,38049	-0,31609	0,01774	-5,61174
950	-0,94516	0,14382	-15,2164	-0,30301	0,04518	-14,9091

A Tabela 9 apresenta valores dos coeficientes de variação (CV) obtidos nos resultados da conversão de calcário, que são apresentados no Apêndice 7 e Apêndice 8.

Tabela 9: Análise estatística dos resultados de conversão obtidos em atmosferas de ar e de nitrogênio

Temperatura (°C)	Atmosfera de Ar			Atmosfera de Nitrogênio		
	Média (X)	Desvio Padrão	CV (%)	Média (X)	Desvio Padrão	CV (%)
750	38,042	2,628	6,908	50,529	1,268	2,509
800	41,083	1,777	4,325	54,585	2,176	3,986
850	41,292	1,260	3,052	54,96	4,050	7,369
900	36,371	1,281	3,522	57,937	2,837	4,896
950	35,011	3,076	8,785	56,122	3,818	6,803

De acordo com a classificação de Gomes (1973), os resultados de CV obtidos na resultados de conversão, são considerados baixos para todas as temperaturas em ambas atmosferas estudadas.

Nota-se que a comparação com os resultados de Gomes (1973) é apenas ilustrativo já que os processos em questão são de naturezas bastante distintas. Os valores de CV dados na Tabela 8 e Tabela 9 foram obtidos a partir de 4 experimentos em cada temperatura. Fica claro que podem ser reduzidos realizando-se maior números de ensaios. Entretanto, 4 replicatas em cada caso ensaiado, já configura número de ensaios relativamente alto em estudos termogravimétricos de processos heterogêneos.

Capítulo 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1. CONCLUSÕES

Para as condições experimentais do presente estudo isotérmico da absorção de SO_2 por calcário em balança termogravimétrica, utilizando-se calcário calcítico de Itaú de Minas com granulometria média de $545 \mu\text{m}$, nas temperaturas de:

- 650 a 950 °C para atmosfera dinâmica de ar sintético, e
- 750 a 950 °C para atmosfera dinâmica de nitrogênio, pode-se concluir

que:

- Os coeficientes da taxa de reação (k) para o processo de sulfatação obtidas nas condições experimentais deste trabalho são;

$$- k(T) = 0,822 \exp\left(\frac{4,446}{RT}\right), \text{ em atmosfera de ar, e}$$

$$- k(T) = 1,071 \exp\left(\frac{3,748}{RT}\right), \text{ em atmosfera nitrogênio.}$$

A diferença entre os parâmetros cinéticos obtidos nas duas atmosferas estudadas não é significativa.

A ordem de grandeza dos valores de energia de ativação obtidos ($4,446 \text{ kJ mol}^{-1}$ em atmosfera de ar e $3,748 \text{ kJ mol}^{-1}$ em atmosfera de nitrogênio) sugere que o processo reativo seja controlado por difusão de Knudsen.

- As curvas de efetividade obtidas nas duas atmosferas estudadas mostraram-se semelhantes e não apresentaram diferenças qualitativas. Entretanto em atmosfera de ar, a partir de 20 s após o máximo, a efetividade foi mais afetada pela temperatura que em atmosfera de nitrogênio.
- Não observou-se diferenças significativas nas áreas abaixo das curvas de efetividade quando comparado o intervalo de tempo em que a efetividade cresce com o intervalo em que a mesma decresce. Esse comportamento é coerente já que o processo reativo em ambos os intervalos é dominado por fenômenos de difusão.
- Verificou-se também que em atmosfera nitrogênio os valores de efetividade média, calculados para um tempo de processo de 200 s, são discretamente maiores que em atmosfera de ar sintético.
- Os maiores valores encontrados de efetividade média foram a 800 °C (0,2854) em atmosferas de ar e a 900 °C (0,3142) em atmosfera de nitrogênio.
- As efetividades médias resultaram entre 0,2724 e 0,3142 no intervalo de tempo de 200 s em que a sulfatação foi considerada completa em todos os ensaios. Considerando um tempo de residência em reator de leito fluidizado de 1 hora, e controle de sulfatação intrínseco, a efetividade média resultaria em 0,0169.
- Nas duas atmosferas estudadas, observou-se o mesmo comportamento das curvas de ganho de massa no processo de sulfatação do calcário em todas as temperaturas estudadas.
- Em atmosfera de ar, o ganho de massa na sulfatação a 900 e 950 °C resultou inferior ao valor encontrado a 750 °C. Em atmosfera de nitrogênio, o ganho de massa a 950 °C resultou inferior a 900 °C. Essas quedas nas temperaturas mais elevadas devem-se, possivelmente, à sinterização e/ou re-emissão de SO₂.

- A temperatura ótima de conversão resultou entre 800 e 850 °C em atmosfera de ar, e muito próxima de 900 °C para atmosfera de nitrogênio.
- Os máximos valores de conversão resultaram até 29% maiores em atmosfera de nitrogênio em relação à atmosfera de ar.
- A precisão dos resultados obtidos nos experimentos foi avaliada pelo cálculo do coeficiente de variação (CV). Obteve-se valores de CV inferiores a 25% em todos os ensaios, considerando-se 4 replicatas realizadas em cada caso.
- A metodologia aplicada neste trabalho mostrou-se viável para a determinação dos parâmetros cinéticos, efetividade e conversão da reação de sulfatação de materiais calcários, atingindo assim os objetivos específicos propostos inicialmente.

5.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a viabilidade de aplicar outros modelos cinéticos para estabelecer fatores pré-exponenciais e energias de ativação, e comparar com o método aplicado neste trabalho.
- Utilizar o método descrito por Borgwardt e Harvey (1972) para obter o fator de efetividade. Neste caso deve-se realizar ensaios com diferentes tamanhos de partícula, e avaliar a taxa de reação nos seus instantes iniciais.
- Analisar efeitos de condições operacionais sobre os parâmetros cinéticos e regiões reativas. Considerar, por exemplo, efeitos do tamanho do particulado e das frações de O₂ e CO₂ na atmosfera reativa.
- Estudar a cinética de absorção de SO₂ por outros tipos de calcário.
- Investigar, a possibilidade de absorção de SO₂ pelo MgO presente nos calcários calcinados.

- Estudar a cinética da sulfatação direta.
- Analisar a composição de calcários sulfatados quanto à presença de diferentes espécies contendo enxofre (notadamente CaSO_4 , CaSO_3 , CaS).
- Investigar o grau de sinterização e a perda de porosidade de calcários sulfatados a altas temperaturas.
- Estudar a possível re-emissão de SO_2 a altas temperaturas de calcários sulfatados.
- Estudar a evolução da porosidade de calcários ao longo da sulfatação.
- Determinar coeficientes globais de taxa de sulfatação de calcários em reator de leito fluidizado, comparando-os com os coeficientes intrínsecos obtidos via termogravimetria, para estudo de controle de reação em reator de leito fluidizado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADÁNEZ, J.; FIERRO, V; DIEGO, J.A. de; DIEGO, L.F. de; GARCÍA-LABIANO, F. (1996) ***The effect of the porous structure on sorbent sulfation under coal-fired boiler conditions***. *Thermochimica Acta*, 277, 151-164.

ADÁNEZ, J.; GARCÍA-LABIANO, F.; GAYÁN, P. (1993) ***Sulfur Retention in AFBC. Modelling and Sorbent Characterization Methods***. *Fuel Processing Technology*, 36, 73-79.

ANTHONY, E.J.; GRANATSTEIN, D.L. (2001) ***Sulfation phenomena in fluidized bed combustion systems***. *Progress in Energy and Combustion Science* 27 215-236.

ATKINS, P.; JONES, L. (2001) ***Princípios de Química***. Ed. Bookman, 911 p. Porto Alegre.

BORGWARDT, R. H. (1985) ***Calcination Kinetics an surface area of dispersed limestone particles***. *AIChE J.*, 32, 239-246.

BORGWARDT, R. H.; BRUCE, K. R. (1986) ***Effect of specific surface area on the reactivity of CaO with SO₂***. *AIChE J.*, v.31, n.1, 103-111.

BORGWARDT, R. H.; HARVEY, R. D. (1972) ***Properties of carbonate rocks to SO₂ reactivity***. *Env. Sc. Tech.*, 6, 350-360.

BROWN, M. E. ***Introduction to Thermal Analysis***. Chapman and Hall Ltd. 1988, New York.

BRUCE, K.R.; GULLETT, B.K; BEACH, L.O. (1989). ***Comparative SO₂ reactivity of CaO derive from CaCO₃ and Ca(OH)₂***. *AIChE Jornal*, vol.35, no.1.

BURNHAM, A. K.; BRAUN, R. L. (1999) ***Global kinetic analysis of complex materials***. Energy & Fuels, 13-1, 1-22.

CAMARGO, F.L. (2001) ***Qualificação de calcários Brasileiros quanto à absorção de SO₂ em leito fluidizado para condições típicas de combustão de carvão***. Dissertação de Mestrado, EESC-USP.

CARELLO, S.A.; VILELA, A.C.F. (1993) ***Evaluation of the reactivity of south brasilian limestones in relation to pure SO₂ throught termoanalysis and scanning electron microscopy***. Ind. Eng. Chem. Res., v. 32, 3135-42.

CHENG, J. et al. (2003) ***Sulfur removal at high temperature during coal combustion in furnaces: a review***. Progress in Energy and Combustion Science 29, 381-405.

COSTA, M. C. D. (2000) ***Efeito da temperatura sobre a conversão e o coeficiente de taxa de reação na absorção de SO₂ por calcário em reator de leito fluidizado***, Dissertação de Mestrado, EESC-USP, 174p.

CRNKOVIC, P. C. G. M. (2003) ***Análise termogravimétrica para a determinação de fatores que afetam a eficiência de sorção de SO₂ por calcários na combustão de carvões***. Tese de Doutorado, IQSC-USP, 127p.

DAM-JOHANSEN, K.; OSTERGAARD, K. (1991) ***High-Temperature Reaction between Sulphur dioxide and Limestone – I. Comparison of limestones in two laboratory reactors and a pilot plant***. Chemical Engineering Science, 46, No. 3, p.827-837.

DAM-JOHANSEN, K.; OSTERGAARD, K. (1991) ***High-Temperature Reaction between Sulphur dioxide and Limestone – II. An improved experimental basis for a mathematical model***. Chemical Engineering Science, Vol.46, no.3, p.839-845.

DAM-JOHANSEN, K.; OSTERGAARD, K. (1991) ***High-Temperature Reaction between Sulphur dioxide and Limestone – III. A grain-micrograin model and its verification***. Chemical Engineering Science, Vol.46, No.3, p.847-853.

DAM-JOHANSEN, K.; OSTERGAARD, K. (1991) ***High-Temperature Reaction between Sulphur dioxide and Limestone – IV. A discussion of chemical reaction mechanisms and kinetics***. Chemical Engineering Science, Vol.46, No.3, p.855-859.

DAVINI, P.; DEMICHELE, G., BERTACCHI, S. (1991) ***Reaction between calcium-based sorbents and sulphur dioxide: a thermogravimetric investigation***, Fuel, 70, 201-204.

DENNIS, S.; HAYHURST, A.N. (1984) ***The effect of pressure on the kinetics an extent of sulphation of calcareous materials***. I. Chem. E. Symposium series no. 87.

DENNIS, S.; HAYHURST, A.N. (1987) ***The effect of CO₂ on the kinetics and extent of calcination of limestone and dolomite particles in fluidised beds***. Chemical Engineering Science, 42, 2361-2372.

DENNIS, S.; HAYHURST, A.N. (1990) ***Mechanism of the sulphation of calcined limestone particles in combustion gases***. Chemical Engineering Science, 45 1175-1187.

FOGLER, H.S. ***Elementos de Engenharia Química***. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. 3ª. Ed. 1999. Rio de Janeiro.

FUERTES, A. B.; VELASCO, G.; FUENTE, E.; ALVAREZ, T. (1994) ***Study of the direct sulfation of limestone particles at high CO₂ partial pressures***. Fuel Processing Technology, 38, 181-192.

GOMES, F. P. C. (1973) ***Curso de Estatística Experimental***. 5ª. Ed. Livraria Nobel S.A. São Paulo.

HAJALIGOL, M. R.; LONGWELL, J. P.; Sarofim, A. F. (1988) ***Analysis and modelling of the direct sulfation of CaCO₃***. Ind. Eng. Chem. Res., 27, 2203-2210.

HARTMAN, M.; COUCLIN, R. W. (1976) ***Reaction of Sulfur Dioxide with limestone and the grain model***. AIChE J., v.22, n.3, 490-8.

HSIA, C.; PIERRE, G. R. S.T; RAGHUNATAHN, K.; Fan, L. S. (1993) ***Diffusion through CaSO₄ formed during the reaction of CaO with SO₂ and O₂***. AIChE J., 39-4, 698-700.

IISA, K.; HUPA, M. (1992) ***Rate-limiting processes for the desulphurisation reaction at elevated pressures***. J. Inst. Energy, 65, 201-205.

IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. (1980) **Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica**. Cerâmica, v. 26, p. 17 – 24,. <http://www.abratec.com.br/cgi-bin/abratec/db/db.cgi?socioseauthorize>)

IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. (1988) **A nomenclatura em análise térmica - Parte II**. Cerâmica, v. 34, p. 163 – 24, (<http://www.abratec.com.br/cgi-bin/abratec/db/db.cgi?socioseauthorize>)

LAURSEN, K et al. (2000) **Sulfation and reactivation characteristics of nine limestone**. Fuel 79, 153-163.

LEITE, F. (1996) **Validação em Análise Química**. Editora Átomo. Campinas

LI, Y.; SADAKATA, M. (1999) **Study of gypsum formation of appropriate dry desulfurization process of flue gas**. Fuel, 78, 1089-1095.

LINDO, J.E.S. (2003). **Efeito da concentração de SO₂ nas reações de calcinação e sulfatação de calcários em reator de leito fluidizado**. Dissertação de Mestrado, EESC-USP, 116p.

LIPING, C.; WEIREN, B., KECHANG, X. (2001) **Study on the factors influencing limestone capturing sulfur during coal combustion**. Energy Sources, 23, 287-293.

LOW, M. J. D.; GOODSEL, A. J.; TAKEZAWA, N. (1971) **Reactions of gaseous pollutants with solids. I. Infrared study of the sorption of SO₂ in CaO**. Environ. Sci. Technol., 5, 1191-1195.

MACKENZIE, R.C. (1979) **Nomenclature in thermal analysis, part IV**. Thermochimica Acta, 28, 1-C.

MAI, M. C.; EDGAR, T. F. (1989) **Surface area evolution of calcium hydroxide during calcination and sintering**. AIChE J., 35-1, 30-36.

MATTISSON, T.; LYNKFELT, A. (1998) **Reaction between sulfur dioxide and limestone under periodically changing oxidizing and reducing**. Energy Fuels, 12, 905-912.

McCAULEY, R. A.; Johnson, L. A. (1991). **Decrepitation and thermal decomposition of dolomite**. Thermochimica Acta , v.185, p. 271-282.

McINTOSH, R.M., SHARP, J.H., WILBURN, F.W. (1990). ***The thermal decomposition of dolomite***. *Thermochim. Acta*, v. 165, p. 281-296.

MICHELS Jr., Valdir. (2004) ***Influência da temperatura na absorção de SO₂ por calcários na combustão em leito fluidizado de carvão mineral***. Dissertação de Mestrado, EESC-USP, 111f.

MOSS, G. (1975) ***The mechanism of sulphur absorption in fluidized beds of lime***. Institute of fuel symposium series NO.1: Fluidised Combustion. D2.

OZAWA, T. (1965) ***A new method of analyzing thermogravimetric data***. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 38-11, 1881-1886.

PAGLIUSO, J.D.; MILIOLI, F.E.; CRNKOVIC, P.M.; COSTA, M.L.D.; SILVA, G.F.; CAMARGO, F.L. (2002) ***Absorption of sulfur dioxide by different types of limestone in fluidized bed reactor and TGA***. AIChE Annual Meeting, Indianápolis.

PARADINE, C. G.; RIVETT, B.H. (1974) ***Métodos Estatísticos para Tecnologistas***. Ed. Polígono - Ed. Da USP. São Paulo.

PETTIJOHN, F.J. (1957) ***Sedimentary Rocks***. Harper, NY.

PIGFORD, R.; SLIGER, G. (1973) ***Rate of diffusion-controlled reaction between a gas and a porous solid sphere- reaction of SO₂ with CaCO₃***. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop*, 12-1, 85-91.

PRASAD, T. P.; KANUNGO, S. B.; RAY, H. S. (1992) ***Non-isothermal kinetics: some merits and limitations***. *Thermochimica Acta*, 203, 503-514.

SHIMAKURA, S.E.; RIBEIRO Jr. P.J. (2005) ***Apostila de Estatística***. Departamento de Estatística/ UFPR. Disponível na Internet no endereço: <http://www.est.ufpr.br/~paulojus/CE003/ce003.pdf> em 25/02/05

SILVA, F.F. (2003) ***Efeito da distribuição granulométrica do calcário na absorção de SO₂ em reator de leito fluidizado***. Dissertação de Mestrado, EESC-USP, 114p.

SILVA, G. F. (2001) ***Efeito do tamanho médio de particulado sobre a conversão e o coeficiente global de taxa de reação na absorção de SO₂ por calcário em reator de leito fluidizado***. Dissertação de Mestrado, EESC-USP, 106p.

SIMONS, G.A.; GARMAN, A.R.; BONI, A.A. (1987) ***The kinetic rate of SO₂ sorption by CaO***. Am. Inst. Chem. Eng. J., 33(2): 211-217.

SNOW, M. J. H.; LONGWELL, J. P.; SAROFIM, A. F. (1988) ***Direct sulfation of calcium carbonate***. Ind. Eng. Chem. Res., 27, 268-273.

TULLIN, C.; NYMAN, G.; GHARDASHKHANI, S., (1993) ***Direct sulfation of CaCO₃: the influence of CO₂ partial pressure***. Energy Fuel, 7, 512-519.

VAN HOUTE, G.; DELMON, B. (1979) ***Kinetics of reaction of CaCO₃ with SO₂ and O₂ below 650 °C***. J. Chem. Soc. Faraday Trans. I., 75, 1593-1605.

WENDLANDT, W. (1985) ***Thermal Analysis***. A Wiley-Interscience Publication, New York.

WIECZOREK-CIUROWA, K. (1992) ***The thermal behaviour of compounds in the Ca-S-O System***. J. Therm. Anal, v. 38, 523-30.

YRJAS, P.; IISA, K.; HUPA, M. (1995) ***Comparison of SO₂ capture capacities of limestones and dolomites under pressure***. Fuel, 74-3, 395.

APÊNDICES

Apêndice 1: Curvas TG e DTG de todas as temperaturas ensaiadas em atmosfera de ar

Figura A - 1- Conjunto de curvas TG de 4 testes aplicados a 650 °C em atmosfera de ar.

Figura A - 2- Conjunto de curvas DTG de 4 testes aplicados a 650 °C em atmosfera de ar.

Figura A - 3- Conjunto de curvas TG de 4 testes aplicados a 700 °C em atmosfera de ar.

Figura A - 4- Conjunto de curvas DTG de 4 testes aplicados a 700 °C em atmosfera de ar.

Figura A - 5- Conjunto de curvas TG de 4 testes aplicados a 750 °C em atmosfera de ar.

Figura A - 6- Conjunto de curvas DTG de 4 testes aplicados a 750 °C em atmosfera de ar.

Figura A - 7- Conjunto de curvas TG de 4 testes aplicados a 800 °C em atmosfera de ar.

Figura A - 8- Conjunto de curvas DTG de 4 testes aplicados a 800 °C em atmosfera de ar.

Figura A - 9- Conjunto de curvas TG de 4 testes aplicados a 850 °C em atmosfera de ar.

Figura A - 10- Conjunto de curvas DTG de 4 testes aplicados a 850 °C em atmosfera de ar.

Figura A - 11- Conjunto de curvas TG de 4 testes aplicados a 900 °C em atmosfera de ar.

Figura A - 12- Conjunto de curvas DTG de 4 testes aplicados a 900 °C em atmosfera de ar.

Figura A - 13- Conjunto de curvas TG de 4 testes aplicados a 950 °C em atmosfera de ar.

Figura A - 14- Conjunto de curvas DTG de 4 testes aplicados a 950 °C em atmosfera de ar.

Apêndice 2: Curvas TG e DTG de todas as temperaturas ensaiadas em atmosfera de nitrogênio

Figura A - 15- Conjunto de curvas TG de 4 testes aplicados a 750 °C em atmosfera de nitrogênio.

Figura A - 16- Conjunto de curvas DTG de 4 testes aplicados a 750 °C em atmosfera de nitrogênio.

Figura A - 17- Conjunto de curvas TG de 4 testes aplicados a 800 °C em atmosfera de nitrogênio.

Figura A - 18- Conjunto de curvas DTG de 4 testes aplicados a 800 °C em atmosfera de nitrogênio.

Figura A - 19- Conjunto de curvas TG de 4 testes aplicados a 850 °C em atmosfera de nitrogênio.

Figura A - 20- Conjunto de curvas DTG de 4 testes aplicados a 850 °C em atmosfera de nitrogênio.

Figura A - 21- Conjunto de curvas TG de 4 testes aplicados a 900 °C em atmosfera de nitrogênio.

Figura A - 22- Conjunto de curvas DTG de 4 testes aplicados a 900 °C em atmosfera de nitrogênio.

Figura A - 23- Conjunto de curvas TG de 4 testes aplicados a 950 °C em atmosfera de nitrogênio.

Figura A - 24- Conjunto de curvas DTG de 4 testes aplicados a 950 °C em atmosfera de nitrogênio.

Apêndice 3: Resumo dos dados e equações utilizadas para os cálculos em atmosfera de Ar Sintético

Fração Molar		Massa Molecular (W)			
Y_{Ca}	Y_{Mg}	W_{Ca}	W_{Mg}	W_{SO_2}	$\frac{1}{2}W_{O_2}$
0,3534	0,0035	40,078	24,305	64,064	15,999

$$m = M_A (Y_{Ca} + Y_{Mg}) - \left\{ (M_s - M_c) \cdot \left[\frac{(W_{Ca} Y_{Ca} + W_{Mg} Y_{Mg})}{(W_{SO_2} + \frac{1}{2} W_{O_2}) \cdot (Y_{Ca} + Y_{Mg})} \right] \right\}$$

$$\frac{dm}{dt} = - \left[\frac{(W_{Ca} Y_{Ca} + W_{Mg} Y_{Mg})}{(W_{SO_2} + \frac{1}{2} W_{O_2}) \cdot (Y_{Ca} + Y_{Mg})} \right] \frac{dM_s}{dt} = -C_1 \frac{dM_s}{dt}$$

EQUAÇÃO PARA OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS

$$\ln \left[\frac{- \left[\frac{(W_{Ca} Y_{Ca} + W_{Mg} Y_{Mg})}{(W_{SO_2} + \frac{1}{2} W_{O_2}) \cdot (Y_{Ca} + Y_{Mg})} \right] \left(\frac{dM_s}{dt} \right)_{\max}}{M_A (Y_{Ca} + Y_{Mg}) - \left\{ (M_s - M_c) \cdot \left[\frac{(W_{Ca} Y_{Ca} + W_{Mg} Y_{Mg})}{(W_{SO_2} + \frac{1}{2} W_{O_2}) \cdot (Y_{Ca} + Y_{Mg})} \right] \right\}} \right] = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$$

EQUAÇÃO PARA O CÁLCULO DA CONVERSÃO

$$X = \frac{\frac{\Delta M_s}{W_{SO_2} + W_{1/2 O_2}}}{M_A \left(\frac{Y_{Ca}}{W_{Ca}} + \frac{Y_{Mg}}{W_{Mg}} \right)} \times 100 \quad \text{Sendo: } \Delta M_s = M_F - M_C$$

EQUAÇÃO PARA O CÁLCULO DA EFETIVIDADE

$$\eta = \frac{k}{k_{\max}} = \frac{\left[- \frac{1}{m} \frac{dm}{dt} \right]}{\left[- \frac{1}{m} \frac{dm}{dt} \right]_{\max}}$$

Apêndice 4: Resumo dos dados e equações utilizadas para os cálculos em atmosfera de Nitrogênio

Fração molar		Massa molecular (w)		
Y_{Ca}	Y_{Mg}	W_{Ca}	W_{Mg}	W_{SO_2}
0,3534	0,0035	40,078	24,305	64,064

$$m = M_A(Y_{Ca} + Y_{Mg}) - \left\{ (M_s - M_c) \cdot \left[\frac{(W_{Ca} Y_{Ca} + W_{Mg} Y_{Mg})}{W_{SO_2} (Y_{Ca} + Y_{Mg})} \right] \right\}$$

$$\frac{dm}{dt} = - \left[\frac{(W_{Ca} Y_{Ca} + W_{Mg} Y_{Mg})}{W_{SO_2} \cdot (Y_{Ca} + Y_{Mg})} \right] \frac{dM_s}{dt} = -C_2 \frac{dM_s}{dt}$$

EQUAÇÃO PARA OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS

$$\ln \left[\frac{- \left[\frac{(W_{Ca} Y_{Ca} + W_{Mg} Y_{Mg})}{W_{SO_2} \cdot (Y_{Ca} + Y_{Mg})} \right] \left(\frac{dM_s}{dt} \right)_{\max}}{M_A(Y_{Ca} + Y_{Mg}) - \left\{ (M_s - M_c) \cdot \left[\frac{(W_{Ca} Y_{Ca} + W_{Mg} Y_{Mg})}{W_{SO_2} \cdot (Y_{Ca} + Y_{Mg})} \right] \right\}} \right] = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$$

EQUAÇÃO PARA O CÁLCULO DA CONVERSÃO

$$X = \frac{\frac{\Delta M_s}{W_{SO_2}}}{M_A \left(\frac{Y_{Ca}}{W_{Ca}} + \frac{Y_{Mg}}{W_{Mg}} \right)} \times 100 \quad \text{Sendo: } \Delta M_s = M_F - M_C$$

EQUAÇÃO PARA O CÁLCULO DA EFETIVIDADE

$$\eta = \frac{k}{k_{\max}} = \frac{\left[-\frac{1}{m} \frac{dm}{dt} \right]}{\left[-\frac{1}{m} \frac{dm}{dt} \right]_{\max}}$$

Apêndice 5: Planilha de Cálculo dos Dados Cinéticos em atmosfera de ar

Temp. (°C)	1/T x 10.000	Número do Teste	M _A (*)	M _C (*)	M _S (*)	m _{max} (**)	C ₁ (**)	[(dM/dt) _s] _{Max} (*)	C ₁ * (dM _S /dt) _{max} (**)	ln[(1/m * dm/dt) _{max}] (**)
650	10,83248	7-5	9,92	5,52	6,77	2,917	0,499	2,96	1,476	-0,681
		7-7	10,03	5,74	7,05	2,926	0,499	2,72	1,356	-0,769
		7-9	10,23	6	7,27	3,018	0,499	3,07	1,531	-0,679
		7-11	9,91	5,79	6,92	2,973	0,499	2,6	1,296	-0,83
700	10,27591	6-1	9,77	5,61	6,83	2,879	0,499	2,79	1,391	-0,727
		6-2	9,4	5,54	6,68	2,786	0,499	2,65	1,321	-0,746
		6-5	10	5,83	7,26	2,856	0,499	2,61	1,301	-0,786
		6-6	10,28	5,97	7,23	3,041	0,499	2,89	1,441	-0,747
750	9,773738	1-1	9,35	5,77	7,07	2,689	0,499	2,88	1,436	-0,627
		1-2	10,13	6,08	7,28	3,017	0,499	2,83	1,411	-0,76
		1-3	10,06	6,2	7,27	3,057	0,499	2,72	1,356	-0,813
		1-4	10,4	6,14	7,37	3,098	0,499	3	1,496	-0,728
800	9,318362	2-1	10,07	6,01	7,31	2,946	0,499	3,12	1,556	-0,638
		2-2	9,13	5,3	6,37	2,725	0,499	2,81	1,401	-0,665
		2-5	10,07	6	7,21	2,991	0,499	2,88	1,436	-0,734
		2-6	9,61	5,39	6,61	2,821	0,499	2,76	1,376	-0,718
850	8,90353	3-2	9,65	5,52	6,75	2,831	0,499	2,97	1,481	-0,648
		3-5	10,29	6	7,28	3,034	0,499	3,07	1,531	-0,684
		3-6	9,73	5,6	6,76	2,894	0,499	2,84	1,416	-0,715
		3-7	10,19	5,94	7,28	2,969	0,499	3,15	1,571	-0,637
900	8,524059	4-2	9,93	6,2	7,3	2,996	0,499	2,68	1,336	-0,807
		4-3	10,56	6,39	7,58	3,175	0,499	2,53	1,262	-0,923
		4-4	10,58	6,49	7,64	3,203	0,499	2,63	1,311	-0,893
		4-5	10,52	6,14	7,35	3,151	0,499	2,77	1,381	-0,825
950	8,175612	5-1	10,18	6,19	7,32	3,07	0,499	2,08	1,037	-1,085
		5-3	10,04	6,12	7,01	3,139	0,499	2,23	1,112	-1,038
		5-4	9,57	5,71	6,79	2,877	0,499	2,67	1,331	-0,771
		5-6	10,05	6,09	7,14	3,063	0,499	2,53	1,262	-0,887

Obs.1: (*) Dados obtidos experimentalmente

(**) Valores calculados

Apêndice 6: Planilha de Cálculo dos Dados Cinéticos em atmosfera de nitrogênio

Temp. (°C)	1/T x 10.000	Número do Teste	M _A (*)	M _C (*)	M _S (*)	m _{max} (**)	C ₂ (**)	[(dM/dt) _s] _{Max} (*)	C ₂ * (dM _S /dt) _{max} (**)	ln[(1/m * dm/dt) _{max}] (**)
750	9,773738	1-1	10,2	5,97	7,4	2,749	0,623	2,85	1,776	-0,437
		1-2	9,81	5,57	6,95	2,641	0,623	3,14	1,957	-0,300
		1-3	10,17	6,24	7,73	2,701	0,623	2,82	1,757	-0,43
		1-4	10,23	5,97	7,33	2,804	0,623	3,05	1,901	-0,389
800	9,318362	2-2	9,99	5,93	7,41	2,643	0,623	3,19	1,988	-0,285
		2-3	10,41	6,27	7,71	2,818	0,623	3,02	1,882	-0,404
		2-4	10,04	5,93	7,38	2,68	0,623	3,11	1,938	-0,324
		2-5	10,27	5,86	7,27	2,787	0,623	3,2	1,994	-0,335
850	8,90353	3-1	9,72	5,62	7,22	2,472	0,623	3,11	1,938	-0,243
		3-2	10,18	5,98	7,57	2,642	0,623	3,14	1,957	-0,300
		3-4	10,35	6,2	7,57	2,84	0,623	2,95	1,838	-0,435
		3-6	8,6	5,01	6,18	2,34	0,623	2,61	1,626	-0,364
900	8,524059	4-1	10,46	5,89	7,38	2,805	0,623	3,35	2,088	-0,295
		4-2	10,24	6,17	7,72	2,689	0,623	3,17	1,975	-0,308
		4-3	10,17	6,09	7,61	2,682	0,623	3,08	1,919	-0,335
		4-4	10,4	5,88	7,43	2,746	0,623	3,18	1,982	-0,326
950	8,175612	5-1	9,22	5,58	6,99	2,412	0,623	2,92	1,82	-0,282
		5-2	9,79	5,6	6,99	2,628	0,623	3,28	2,044	-0,251
		5-3	10,37	6,26	7,61	2,86	0,623	3,31	2,063	-0,327
		5-6	9,93	5,94	7,36	2,659	0,623	3	1,87	-0,352

Obs.: (*) Dados obtidos experimentalmente

(**) Valores calculados

Apêndice 7: Planilha de Cálculo da Conversão em atmosfera de ar

Temp. (°C)	Número do Teste	M _A (*)	M _C (*)	M _F (*)	ΔM _S (**)	$\frac{\Delta M_S}{W_{SO_2} + W_{1/2O_2}}$ (**)	$M_A \left(\frac{Y_{Ca}}{W_{Ca}} + \frac{Y_{Mg}}{W_{Mg}} \right)$ (**)	X (%) (**)
750	1-1	9,35	5,77	8,5598	2,7898	0,0348	0,0838	41,5849
	1-2	10,13	6,08	8,862	2,782	0,0347	0,0908	38,2754
	1-3	10,06	6,2	8,7591	2,5591	0,032	0,0902	35,454
	1-4	10,4	6,14	8,89	2,75	0,0343	0,0932	36,8529
800	2-1	10,07	6,01	9,1339	3,1239	0,039	0,0902	43,2359
	2-2	9,13	5,3	7,9214	2,6214	0,0327	0,0818	40,0154
	2-5	10,07	6	8,8391	2,8391	0,0355	0,0902	39,294
	2-6	9,61	5,39	8,2714	2,8814	0,036	0,0861	41,7885
850	3-2	9,65	5,52	8,4145	2,8945	0,0362	0,0865	41,8039
	3-5	10,29	6	9,0302	3,0302	0,0378	0,0922	41,0413
	3-6	9,73	5,6	8,3701	2,7701	0,0346	0,0872	39,6779
	3-7	10,19	5,94	9,058	3,118	0,0389	0,0913	42,6459
900	4-2	9,93	6,2	8,7582	2,5582	0,032	0,089	35,9048
	4-3	10,56	6,39	9,1287	2,7387	0,0342	0,0946	36,1453
	4-4	10,58	6,49	9,1645	2,6745	0,0334	0,0948	35,2312
	4-5	10,52	6,14	9,0236	2,8836	0,036	0,0943	38,2028
950	5-1	10,18	6,19	8,7636	2,5736	0,0321	0,0912	35,2339
	5-3	10,04	6,12	8,3453	2,2253	0,0278	0,09	30,89
	5-4	9,57	5,71	8,3419	2,6319	0,0329	0,0858	38,3292
	5-6	10,05	6,09	8,6565	2,5665	0,0321	0,0901	35,5915

Obs.: (*) Dados obtidos experimentalmente

(**) Valores calculados

Apêndice 8: Planilha de Cálculo da Conversão em atmosfera de nitrogênio

Temp. (°C)	Número do Teste	M _A (*)	M _C (*)	M _F (*)	ΔM _S (**)	$\frac{\Delta M_S}{W_{SO_2}}$ (**)	$M_A \left(\frac{Y_{Ca}}{W_{Ca}} + \frac{Y_{Mg}}{W_{Mg}} \right)$ (**)	X (%) (**)
750	1-1	10,2	5,97	8,991	3,021	0,0472	0,0914	51,5874
	1-2	9,81	5,61	8,4029	2,7929	0,0436	0,0879	49,5877
	1-3	10,17	6,24	9,1177	2,8777	0,0449	0,0911	49,2852
	1-4	10,23	5,97	9,0039	3,0339	0,0474	0,0917	51,6554
800	2-2	9,99	5,93	8,9796	3,0496	0,0476	0,0895	53,1706
	2-3	10,41	6,27	9,4021	3,1321	0,0489	0,0933	52,4053
	2-4	10,04	5,93	9,2205	3,2905	0,0514	0,09	57,0851
	2-5	10,27	5,86	9,1431	3,2831	0,0512	0,092	55,6803
850	3-1	9,72	5,62	8,9126	3,2926	0,0514	0,0871	59,002
	3-2	10,18	5,98	9,256	3,276	0,0511	0,0912	56,0507
	3-4	10,35	6,2	9,1326	2,9326	0,0458	0,0928	49,3521
	3-6	8,6	5,01	7,7471	2,7371	0,0427	0,0771	55,4342
900	4-1	10,46	5,89	9,5795	3,6895	0,0576	0,0937	61,4373
	4-2	10,24	6,17	9,5046	3,3346	0,0521	0,0918	56,7202
	4-3	10,17	6,09	9,2909	3,2009	0,05	0,0911	54,82
	4-4	10,4	5,88	9,3891	3,5091	0,0548	0,0932	58,7694
950	5-1	9,22	5,58	8,6825	3,1025	0,0484	0,0826	58,6107
	5-2	9,79	5,6	8,9561	3,3561	0,0524	0,0877	59,7088
	5-3	10,37	6,26	9,3156	3,0556	0,0477	0,0929	51,3219
	5-6	9,93	5,94	9,0669	3,1269	0,0488	0,089	54,8471

Obs.: (*) Dados obtidos experimentalmente

(**) Valores calculados

Apêndice 9: Planilha de Cálculo da Efetividade para 1 experimento a 950 °C
em atmosfera de Ar Sintético

Tempo (s) (*)	ΔM_s (*)	$\frac{dM_s}{dt}$ (*)	$\frac{dm}{dt}$ (**)	$\frac{1}{m}$ (**)	$\frac{1}{m} \frac{dm}{dt}$ (**)	η (**)
0	6,09877	2,68E-04	1,34E-04	0,27914	3,73E-05	0,00536
1	6,09902	2,69E-04	1,34E-04	0,27915	3,74E-05	0,00538
2	6,0993	2,74E-04	1,37E-04	0,27916	3,82E-05	0,00549
3	6,09958	2,82E-04	1,41E-04	0,27917	3,92E-05	0,00564
4	6,09987	2,92E-04	1,46E-04	0,27918	4,07E-05	0,00586
5	6,10015	3,02E-04	1,51E-04	0,27919	4,20E-05	0,00605
6	6,10047	3,27E-04	1,63E-04	0,2792	4,56E-05	0,00656
7	6,10079	3,54E-04	1,76E-04	0,27922	4,93E-05	0,00709
8	6,10118	3,67E-04	1,83E-04	0,27923	5,11E-05	0,00735
9	6,10156	3,72E-04	1,85E-04	0,27925	5,18E-05	0,00745
10	6,10192	3,55E-04	1,77E-04	0,27926	4,94E-05	0,00711
11	6,10228	3,44E-04	1,72E-04	0,27927	4,79E-05	0,0069
12	6,1026	3,50E-04	1,75E-04	0,27929	4,88E-05	0,00702
13	6,10294	3,72E-04	1,85E-04	0,2793	5,18E-05	0,00745
14	6,10334	4,17E-04	2,08E-04	0,27931	5,80E-05	0,00835
15	6,10376	4,78E-04	2,38E-04	0,27933	6,65E-05	0,00957
16	6,10427	5,71E-04	2,85E-04	0,27935	7,95E-05	0,01144
17	6,10487	6,88E-04	3,43E-04	0,27937	9,59E-05	0,01379
18	6,10564	8,06E-04	4,02E-04	0,2794	1,12E-04	0,01615
19	6,10652	9,06E-04	4,52E-04	0,27944	1,26E-04	0,01816
20	6,10747	9,66E-04	4,81E-04	0,27948	1,35E-04	0,01936
21	6,10848	9,88E-04	4,93E-04	0,27951	1,38E-04	0,01982
22	6,10949	9,84E-04	4,90E-04	0,27955	1,37E-04	0,01973
23	6,11045	9,80E-04	4,89E-04	0,27959	1,37E-04	0,01966
24	6,11141	9,77E-04	4,87E-04	0,27963	1,36E-04	0,01959
25	6,11242	9,77E-04	4,87E-04	0,27967	1,36E-04	0,01961
26	6,11339	9,87E-04	4,92E-04	0,27971	1,38E-04	0,01981
27	6,11435	0,00101	5,05E-04	0,27974	1,41E-04	0,02031
28	6,11538	0,00104	5,21E-04	0,27978	1,46E-04	0,02097
29	6,11649	0,00107	5,32E-04	0,27983	1,49E-04	0,02141
30	6,11754	0,00106	5,30E-04	0,27987	1,48E-04	0,02134
31	6,1186	0,00104	5,21E-04	0,27991	1,46E-04	0,02097
32	6,11964	0,00104	5,18E-04	0,27995	1,45E-04	0,02085
33	6,12066	0,00103	5,16E-04	0,27999	1,44E-04	0,02077
34	6,1217	0,00105	5,25E-04	0,28003	1,47E-04	0,02117
35	6,12274	0,00108	5,41E-04	0,28007	1,51E-04	0,02178
36	6,12387	0,00112	5,58E-04	0,28012	1,56E-04	0,02251
37	6,125	0,00116	5,77E-04	0,28016	1,62E-04	0,02325
38	6,12617	0,00117	5,85E-04	0,28021	1,64E-04	0,02359
39	6,12737	0,0012	6,00E-04	0,28025	1,68E-04	0,0242

Tempo (s) (*)	ΔM_s (*)	$\frac{dM_s}{dt}$ (*)	$\frac{dm}{dt}$ (**)	$\frac{1}{m}$ (**)	$\frac{1}{m} \frac{dm}{dt}$ (**)	η (**)
40	6,12855	0,00122	6,09E-04	0,2803	1,71E-04	0,02455
41	6,12983	0,00126	6,27E-04	0,28035	1,76E-04	0,02529
42	6,13105	0,0013	6,49E-04	0,2804	1,82E-04	0,02618
43	6,13241	0,00135	6,71E-04	0,28045	1,88E-04	0,02707
44	6,13376	0,00142	7,09E-04	0,2805	1,99E-04	0,02863
45	6,13519	0,00151	7,51E-04	0,28056	2,11E-04	0,03033
46	6,13677	0,00163	8,14E-04	0,28062	2,28E-04	0,03285
47	6,13844	0,00178	8,87E-04	0,28069	2,49E-04	0,03583
48	6,1403	0,00193	9,60E-04	0,28076	2,70E-04	0,03878
49	6,14232	0,00209	0,00104	0,28084	2,92E-04	0,04204
50	6,14445	0,00228	0,00114	0,28092	3,20E-04	0,046
51	6,14679	0,00252	0,00126	0,28102	3,53E-04	0,05086
52	6,14947	0,00281	0,0014	0,28112	3,93E-04	0,05661
53	6,15242	0,00312	0,00156	0,28124	4,38E-04	0,063
54	6,15567	0,00346	0,00173	0,28137	4,86E-04	0,0699
55	6,15931	0,00386	0,00192	0,28151	5,41E-04	0,07791
56	6,16334	0,00429	0,00214	0,28167	6,02E-04	0,08669
57	6,16787	0,00471	0,00235	0,28185	6,62E-04	0,09518
58	6,17283	0,00513	0,00256	0,28204	7,22E-04	0,10387
59	6,1781	0,0056	0,00279	0,28225	7,89E-04	0,11351
60	6,1839	0,00618	0,00308	0,28248	8,71E-04	0,12527
61	6,19036	0,00686	0,00342	0,28274	9,68E-04	0,13923
62	6,1976	0,00765	0,00382	0,28303	0,00108	0,15545
63	6,20556	0,00854	0,00426	0,28335	0,00121	0,17354
64	6,21457	0,00949	0,00473	0,28371	0,00134	0,19317
65	6,22456	0,01053	0,00525	0,28411	0,00149	0,2147
66	6,23555	0,01162	0,00579	0,28455	0,00165	0,23716
67	6,24774	0,01277	0,00637	0,28505	0,00182	0,26117
68	6,26107	0,014	0,00698	0,28559	0,00199	0,28683
69	6,27565	0,01525	0,00761	0,28618	0,00218	0,31322
70	6,29158	0,01657	0,00826	0,28683	0,00237	0,34106
71	6,30875	0,01794	0,00895	0,28754	0,00257	0,37014
72	6,32738	0,01934	0,00965	0,28831	0,00278	0,40014
73	6,34746	0,02081	0,01038	0,28915	0,003	0,43165
74	6,36895	0,02229	0,01111	0,29004	0,00322	0,46378
75	6,392	0,02378	0,01186	0,29101	0,00345	0,49656
76	6,41654	0,02528	0,0126	0,29205	0,00368	0,52963
77	6,44257	0,02674	0,01333	0,29317	0,00391	0,56246
78	6,47004	0,02818	0,01405	0,29435	0,00414	0,59518
79	6,49896	0,02961	0,01477	0,2956	0,00436	0,62803
80	6,52926	0,03099	0,01545	0,29693	0,00459	0,66019
81	6,56102	0,03231	0,01611	0,29833	0,00481	0,69154
82	6,59395	0,03354	0,01673	0,2998	0,00501	0,72154

Tempo (s) (*)	ΔM_s (*)	$\frac{dM_s}{dt}$ (*)	$\frac{dm}{dt}$ (**)	$\frac{1}{m}$ (**)	$\frac{1}{m} \frac{dm}{dt}$ (**)	η (**)
83	6,62815	0,03472	0,01731	0,30134	0,00522	0,75065
84	6,66342	0,03584	0,01787	0,30295	0,00541	0,77897
85	6,69988	0,03685	0,01838	0,30462	0,0056	0,8055
86	6,73728	0,03778	0,01884	0,30636	0,00577	0,83041
87	6,77549	0,03858	0,01924	0,30816	0,00593	0,85303
88	6,8145	0,03929	0,01959	0,31002	0,00607	0,87386
89	6,85417	0,03993	0,01991	0,31194	0,00621	0,89358
90	6,89437	0,04049	0,02019	0,3139	0,00634	0,91197
91	6,93519	0,04097	0,02043	0,31592	0,00645	0,92868
92	6,97646	0,04135	0,02062	0,31798	0,00656	0,9435
93	7,01798	0,04164	0,02076	0,32009	0,00665	0,95625
94	7,05974	0,04186	0,02088	0,32224	0,00673	0,96792
95	7,10173	0,04203	0,02096	0,32443	0,0068	0,97831
96	7,1439	0,0421	0,02099	0,32666	0,00686	0,98668
97	7,18605	0,04204	0,02097	0,32891	0,0069	0,99219
98	7,22808	0,04191	0,0209	0,3312	0,00692	0,99588
99	7,26986	0,04175	0,02082	0,3335	0,00694	0,99895
100	7,31154	0,04153	0,02071	0,33583	0,00695	1,00066
101	7,35306	0,04123	0,02056	0,33818	0,00695	1
102	7,39414	0,04084	0,02037	0,34054	0,00694	0,99788
103	7,43472	0,04033	0,02011	0,3429	0,0069	0,99215
104	7,47492	0,03972	0,01981	0,34527	0,00684	0,98393
105	7,5143	0,039	0,01945	0,34763	0,00676	0,97275
106	7,55293	0,03815	0,01903	0,34997	0,00666	0,95803
107	7,59071	0,03725	0,01858	0,3523	0,00654	0,94168
108	7,62748	0,03625	0,01808	0,35459	0,00641	0,92223
109	7,6633	0,03515	0,01753	0,35685	0,00625	0,89996
110	7,69789	0,03402	0,01697	0,35906	0,00609	0,87648
111	7,73126	0,03285	0,01638	0,36122	0,00592	0,85139
112	7,76362	0,03166	0,01579	0,36333	0,00574	0,82534
113	7,79469	0,03041	0,01517	0,36539	0,00554	0,79731
114	7,82448	0,02909	0,01451	0,36738	0,00533	0,76685
115	7,8529	0,02774	0,01383	0,36931	0,00511	0,73512
116	7,87998	0,02638	0,01316	0,37116	0,00488	0,70253
117	7,90566	0,02502	0,01248	0,37293	0,00465	0,66948
118	7,93	0,02365	0,0118	0,37463	0,00442	0,63579
119	7,95299	0,02229	0,01111	0,37624	0,00418	0,60166
120	7,97458	0,02092	0,01043	0,37777	0,00394	0,56701
121	7,99481	0,01958	0,00977	0,37922	0,0037	0,53284
122	8,01369	0,01832	0,00913	0,38058	0,00348	0,50019
123	8,03136	0,01714	0,00854	0,38186	0,00326	0,46949
124	8,0479	0,01601	0,00799	0,38306	0,00306	0,44012
125	8,06339	0,01495	0,00746	0,3842	0,00286	0,41217

Tempo (s) (*)	ΔM_s (*)	$\frac{dM_s}{dt}$ (*)	$\frac{dm}{dt}$ (**)	$\frac{1}{m}$ (**)	$\frac{1}{m} \frac{dm}{dt}$ (**)	η (**)
126	8,07774	0,01396	0,00696	0,38526	0,00268	0,38594
127	8,0912	0,01303	0,0065	0,38626	0,00251	0,36119
128	8,10381	0,01219	0,00608	0,3872	0,00235	0,33858
129	8,11552	0,01139	0,00568	0,38807	0,0022	0,31721
130	8,12652	0,01067	0,00532	0,3889	0,00207	0,29767
131	8,1368	0,01002	0,00499	0,38968	0,00195	0,28003
132	8,1465	0,00942	0,0047	0,39042	0,00183	0,26389
133	8,1556	0,00889	0,00443	0,39111	0,00173	0,24945
134	8,16422	0,0084	0,00419	0,39177	0,00164	0,23605
135	8,17239	0,00792	0,00395	0,39239	0,00155	0,22294
136	8,1801	0,00746	0,00372	0,39299	0,00146	0,2103
137	8,18726	0,00704	0,00351	0,39354	0,00138	0,19873
138	8,19408	0,00669	0,00334	0,39407	0,00131	0,18919
139	8,20059	0,0064	0,00319	0,39457	0,00126	0,18105
140	8,20689	0,00608	0,00303	0,39506	0,0012	0,1723
141	8,21283	0,00576	0,00287	0,39552	0,00114	0,16338
142	8,21835	0,00544	0,00271	0,39595	0,00107	0,15455
143	8,22365	0,00515	0,00257	0,39637	0,00102	0,14651
144	8,22868	0,00492	0,00245	0,39676	9,74E-04	0,14012
145	8,23343	0,00472	0,00235	0,39714	9,34E-04	0,13441
146	8,23807	0,00455	0,00227	0,3975	9,03E-04	0,12991
147	8,24254	0,00443	0,00221	0,39785	8,79E-04	0,12654
148	8,2469	0,0043	0,00214	0,3982	8,53E-04	0,12277
149	8,25118	0,00419	0,00209	0,39854	8,32E-04	0,11969
150	8,25524	0,00408	0,00204	0,39886	8,12E-04	0,11679
151	8,2593	0,00397	0,00198	0,39918	7,90E-04	0,11363
152	8,26325	0,00384	0,00191	0,3995	7,65E-04	0,11004
153	8,26701	0,00368	0,00184	0,3998	7,34E-04	0,10564
154	8,27058	0,00355	0,00177	0,40008	7,09E-04	0,102
155	8,27405	0,00344	0,00172	0,40036	6,87E-04	0,09886
156	8,2775	0,00336	0,00167	0,40063	6,70E-04	0,09645
157	8,28076	0,00325	0,00162	0,40089	6,50E-04	0,09356
158	8,284	0,00315	0,00157	0,40115	6,29E-04	0,09052
159	8,28706	0,00307	0,00153	0,4014	6,14E-04	0,08838
160	8,29007	0,00302	0,0015	0,40164	6,04E-04	0,08693
161	8,29307	0,003	0,00149	0,40188	6,00E-04	0,0864
162	8,29608	0,00299	0,00149	0,40213	5,99E-04	0,08613
163	8,29904	0,00295	0,00147	0,40236	5,92E-04	0,08516
164	8,30201	0,00289	0,00144	0,4026	5,80E-04	0,08343
165	8,30485	0,00281	0,0014	0,40283	5,65E-04	0,08136
166	8,30761	0,00275	0,00137	0,40306	5,52E-04	0,07941
167	8,31031	0,00269	0,00134	0,40328	5,41E-04	0,0779
168	8,31301	0,00267	0,00133	0,4035	5,36E-04	0,07717

Tempo (s) (*)	ΔM_s (*)	$\frac{dM_s}{dt}$ (*)	$\frac{dm}{dt}$ (**)	$\frac{1}{m}$ (**)	$\frac{1}{m} \frac{dm}{dt}$ (**)	η (**)
169	8,31561	0,00263	0,00131	0,40371	5,30E-04	0,07623
170	8,31829	0,0026	0,0013	0,40392	5,23E-04	0,07527
171	8,32083	0,00255	0,00127	0,40413	5,14E-04	0,07391
172	8,32339	0,00249	0,00124	0,40434	5,01E-04	0,07214
173	8,32581	0,00244	0,00122	0,40454	4,92E-04	0,07082
174	8,32823	0,00239	0,00119	0,40474	4,83E-04	0,06945
175	8,3306	0,00236	0,00118	0,40493	4,77E-04	0,06867
176	8,33295	0,00234	0,00117	0,40512	4,73E-04	0,06804
177	8,33527	0,00232	0,00116	0,40531	4,70E-04	0,06759
178	8,3376	0,00229	0,00114	0,4055	4,63E-04	0,06662
179	8,3399	0,00224	0,00112	0,40569	4,54E-04	0,06528
180	8,34208	0,00221	0,0011	0,40587	4,47E-04	0,06428
181	8,34425	0,00219	0,00109	0,40605	4,43E-04	0,06374
182	8,34647	0,00218	0,00109	0,40623	4,42E-04	0,06359
183	8,34865	0,00216	0,00108	0,40641	4,37E-04	0,06288
184	8,35079	0,00211	0,00105	0,40659	4,28E-04	0,06164
185	8,35287	0,00208	0,00104	0,40676	4,22E-04	0,06074
186	8,35492	0,00208	0,00104	0,40693	4,23E-04	0,0608
187	8,35699	0,00211	0,00105	0,4071	4,28E-04	0,06152
188	8,35914	0,0021	0,00105	0,40728	4,27E-04	0,06151
189	8,36129	0,0021	0,00105	0,40745	4,26E-04	0,06135
190	8,3633	0,00206	0,00103	0,40762	4,19E-04	0,06028
191	8,3654	0,00203	0,00101	0,40779	4,14E-04	0,05953
192	8,36739	0,00201	0,001	0,40796	4,09E-04	0,05887
193	8,36941	0,002	9,99E-04	0,40813	4,08E-04	0,05866
194	8,37135	0,00202	0,00101	0,40829	4,11E-04	0,05908
195	8,37344	0,002	9,96E-04	0,40846	4,07E-04	0,05856
196	8,37546	0,00197	9,80E-04	0,40863	4,00E-04	0,05762
197	8,37735	0,00192	9,59E-04	0,40879	3,92E-04	0,0564
198	8,37922	0,00191	9,52E-04	0,40894	3,89E-04	0,05601
199	8,38117	0,00194	9,65E-04	0,40911	3,95E-04	0,0568
200	8,38309	0,00195	9,72E-04	0,40927	3,98E-04	0,05724

Obs.: (*) Dados obtidos experimentalmente

(**) Valores calculados

Apêndice 10: Planilha de Cálculo da Efetividade para 1 experimento a 950 °C
em atmosfera de nitrogênio

Tempo (s) (*)	ΔM (*)	$\frac{dM_s}{dt}$ (*)	$\frac{dm}{dt}$ (**)	$\frac{1}{m}$ (**)	$\frac{1}{m} \frac{dm}{dt}$ (**)	η (**)
0	5,9412	3,939E-5	2,4547E-5	0,28223	6,92778E-6	5,75397E-4
1	5,94131	6,881E-5	4,28809E-5	0,28223	1,21023E-5	0,00101
2	5,94126	1,5116E-4	9,41997E-5	0,28223	2,65858E-5	0,00221
3	5,94146	2,7289E-4	1,70059E-4	0,28224	4,79972E-5	0,00399
4	5,94188	4,0069E-4	2,49701E-4	0,28226	7,04805E-5	0,00585
5	5,94237	4,6291E-4	2,88476E-4	0,28228	8,14318E-5	0,00676
6	5,94281	5,1737E-4	3,22414E-4	0,28231	9,10192E-5	0,00756
7	5,94331	6,083E-4	3,7908E-4	0,28233	1,07026E-4	0,00889
8	5,94399	7,4272E-4	4,62847E-4	0,28236	1,30691E-4	0,01085
9	5,94482	8,8177E-4	5,495E-4	0,2824	1,55182E-4	0,01289
10	5,94577	9,686E-4	6,03611E-4	0,28245	1,70491E-4	0,01416
11	5,94683	9,984E-4	6,22182E-4	0,2825	1,75769E-4	0,0146
12	5,94783	9,6526E-4	6,01529E-4	0,28255	1,69965E-4	0,01412
13	5,94878	8,7652E-4	5,46229E-4	0,2826	1,54365E-4	0,01282
14	5,94962	7,987E-4	4,97733E-4	0,28264	1,40681E-4	0,01168
15	5,95032	7,3266E-4	4,56578E-4	0,28268	1,29065E-4	0,01072
16	5,95106	7,0443E-4	4,38986E-4	0,28272	1,24108E-4	0,01031
17	5,95173	7,2613E-4	4,52509E-4	0,28275	1,27946E-4	0,01063
18	5,95244	7,493E-4	4,66948E-4	0,28278	1,32045E-4	0,01097
19	5,95326	7,5998E-4	4,73603E-4	0,28282	1,33947E-4	0,01113
20	5,95404	7,5579E-4	4,70992E-4	0,28286	1,33227E-4	0,01107
21	5,95473	7,3886E-4	4,60442E-4	0,2829	1,30258E-4	0,01082
22	5,95548	7,3843E-4	4,60174E-4	0,28294	1,302E-4	0,01081
23	5,95623	7,7591E-4	4,83531E-4	0,28297	1,36826E-4	0,01136
24	5,95698	8,1391E-4	5,07211E-4	0,28301	1,43546E-4	0,01192
25	5,95786	8,6884E-4	5,41443E-4	0,28305	1,53258E-4	0,01273
26	5,95874	9,3865E-4	5,84947E-4	0,2831	1,65597E-4	0,01375
27	5,9597	0,001	6,25927E-4	0,28315	1,77229E-4	0,01472
28	5,96076	0,00108	6,73887E-4	0,2832	1,90844E-4	0,01585
29	5,96187	0,00116	7,22713E-4	0,28325	2,04712E-4	0,017
30	5,96306	0,00125	7,76225E-4	0,28331	2,19916E-4	0,01827
31	5,96434	0,00136	8,4594E-4	0,28338	2,39721E-4	0,01991
32	5,96575	0,00149	9,31434E-4	0,28345	2,64014E-4	0,02193
33	5,96731	0,00166	0,00103	0,28353	2,93331E-4	0,02436
34	5,96905	0,00185	0,00116	0,28361	3,27603E-4	0,02721
35	5,971	0,00208	0,00129	0,28371	3,6707E-4	0,03049
36	5,97317	0,00232	0,00145	0,28382	4,10899E-4	0,03413
37	5,97563	0,0026	0,00162	0,28394	4,60159E-4	0,03822
38	5,97834	0,00293	0,00182	0,28408	5,18061E-4	0,04303
39	5,98141	0,00328	0,00205	0,28424	5,81318E-4	0,04828

Tempo (s) (*)	ΔM (*)	$\frac{dM_s}{dt}$ (*)	$\frac{dm}{dt}$ (**)	$\frac{1}{m}$ (**)	$\frac{1}{m} \frac{dm}{dt}$ (**)	η (**)
40	5,98491	0,00368	0,00229	0,28441	6,52273E-4	0,05418
41	5,98875	0,00411	0,00256	0,28461	7,29628E-4	0,0606
42	5,99307	0,00452	0,00282	0,28482	8,02678E-4	0,06667
43	5,9979	0,00486	0,00303	0,28507	8,63653E-4	0,07173
44	6,00295	0,00512	0,00319	0,28532	9,10433E-4	0,07562
45	6,00812	0,00536	0,00334	0,28559	9,53458E-4	0,07919
46	6,01357	0,00562	0,0035	0,28586	0,001	0,08315
47	6,01938	0,0059	0,00368	0,28616	0,00105	0,08742
48	6,02542	0,0062	0,00386	0,28647	0,00111	0,09193
49	6,03171	0,00654	0,00408	0,28679	0,00117	0,09714
50	6,0384	0,00699	0,00435	0,28713	0,00125	0,10382
51	6,04561	0,00757	0,00472	0,2875	0,00136	0,11261
52	6,0534	0,00828	0,00516	0,28791	0,00148	0,12333
53	6,06204	0,00911	0,00568	0,28835	0,00164	0,13593
54	6,07157	0,01007	0,00627	0,28885	0,00181	0,15051
55	6,08206	0,01109	0,00691	0,28939	0,002	0,1661
56	6,09373	0,01216	0,00758	0,29	0,0022	0,18256
57	6,10641	0,01325	0,00826	0,29067	0,0024	0,19936
58	6,1202	0,01431	0,00892	0,2914	0,0026	0,21584
59	6,13508	0,01539	0,00959	0,29219	0,0028	0,23278
60	6,15094	0,01649	0,01028	0,29304	0,00301	0,25013
61	6,168	0,01764	0,01099	0,29395	0,00323	0,26831
62	6,1862	0,01883	0,01173	0,29493	0,00346	0,28743
63	6,20562	0,02003	0,01248	0,29599	0,0037	0,3069
64	6,22628	0,02125	0,01324	0,29712	0,00394	0,32684
65	6,24813	0,02249	0,01402	0,29833	0,00418	0,34734
66	6,27121	0,02378	0,01482	0,29962	0,00444	0,36872
67	6,29563	0,02509	0,01563	0,30099	0,00471	0,39083
68	6,32141	0,02642	0,01647	0,30245	0,00498	0,41365
69	6,34847	0,02777	0,01731	0,304	0,00526	0,43694
70	6,37691	0,02912	0,01815	0,30565	0,00555	0,46072
71	6,40672	0,03052	0,01902	0,30739	0,00585	0,48555
72	6,43789	0,03191	0,01988	0,30924	0,00615	0,51071
73	6,47056	0,03332	0,02076	0,3112	0,00646	0,53664
74	6,50453	0,03475	0,02166	0,31326	0,00678	0,56352
75	6,53998	0,03619	0,02255	0,31545	0,00711	0,59092
76	6,57696	0,03763	0,02345	0,31775	0,00745	0,61883
77	6,61531	0,03896	0,02428	0,32019	0,00777	0,64559
78	6,655	0,04012	0,025	0,32274	0,00807	0,67021
79	6,69574	0,0411	0,02561	0,32541	0,00833	0,69217
80	6,73735	0,04192	0,02613	0,32818	0,00857	0,71213
81	6,77962	0,04268	0,0266	0,33104	0,0088	0,73124
82	6,82268	0,04341	0,02705	0,33401	0,00904	0,75043

Tempo (s) (*)	ΔM (*)	$\frac{dM_s}{dt}$ (*)	$\frac{dm}{dt}$ (**)	$\frac{1}{m}$ (**)	$\frac{1}{m} \frac{dm}{dt}$ (**)	η (**)
83	6,86646	0,04415	0,02751	0,33708	0,00927	0,77027
84	6,91097	0,0449	0,02798	0,34026	0,00952	0,79071
85	6,95622	0,04568	0,02847	0,34356	0,00978	0,81224
86	7,00228	0,04648	0,02897	0,34698	0,01005	0,83481
87	7,04919	0,04729	0,02947	0,35053	0,01033	0,85804
88	7,0969	0,04807	0,02996	0,35423	0,01061	0,88131
89	7,14538	0,04874	0,03037	0,35806	0,01087	0,90324
90	7,19453	0,04926	0,0307	0,36203	0,01111	0,92309
91	7,24406	0,04964	0,03093	0,36612	0,01133	0,94063
92	7,29387	0,04985	0,03107	0,37033	0,0115	0,95556
93	7,34389	0,04992	0,03111	0,37465	0,01166	0,96809
94	7,39388	0,04985	0,03107	0,37908	0,01178	0,97817
95	7,44367	0,04964	0,03094	0,38359	0,01187	0,98564
96	7,49325	0,04934	0,03075	0,38819	0,01194	0,99138
97	7,54243	0,04895	0,0305	0,39286	0,01198	0,99534
98	7,59121	0,04849	0,03022	0,39761	0,01202	0,99795
99	7,63944	0,048	0,02991	0,40242	0,01204	0,99977
100	7,6872	0,04743	0,02956	0,4073	0,01204	0,99996
101	7,73442	0,0468	0,02916	0,41224	0,01202	0,99848
102	7,78088	0,04607	0,02871	0,41722	0,01198	0,99496
103	7,82658	0,0453	0,02823	0,42224	0,01192	0,9899
104	7,8715	0,04448	0,02772	0,42729	0,01184	0,98368
105	7,91559	0,0436	0,02717	0,43236	0,01175	0,97581
106	7,95877	0,04265	0,02658	0,43745	0,01163	0,96578
107	8,00097	0,04162	0,02594	0,44254	0,01148	0,95344
108	8,04208	0,04052	0,02525	0,44762	0,0113	0,93869
109	8,08206	0,03936	0,02453	0,45267	0,0111	0,92212
110	8,1208	0,03816	0,02378	0,45767	0,01088	0,904
111	8,15839	0,03693	0,02302	0,46263	0,01065	0,88437
112	8,19472	0,03565	0,02222	0,46753	0,01039	0,86276
113	8,22976	0,03434	0,0214	0,47235	0,01011	0,83954
114	8,26338	0,03299	0,02056	0,47707	0,00981	0,81469
115	8,29576	0,0316	0,01969	0,48171	0,00949	0,7878
116	8,32669	0,03015	0,01879	0,48622	0,00914	0,75878
117	8,35609	0,02866	0,01786	0,49059	0,00876	0,72767
118	8,38397	0,02723	0,01697	0,49481	0,0084	0,69749
119	8,41041	0,02593	0,01616	0,49887	0,00806	0,66965
120	8,43571	0,02479	0,01545	0,50283	0,00777	0,64523
121	8,45989	0,02375	0,0148	0,50667	0,0075	0,62273
122	8,48318	0,02273	0,01417	0,51042	0,00723	0,60053
123	8,5054	0,02171	0,01353	0,51406	0,00695	0,5776
124	8,52661	0,02066	0,01287	0,51757	0,00666	0,55345
125	8,54672	0,01961	0,01222	0,52095	0,00637	0,52869

Tempo (s) (*)	ΔM (*)	$\frac{dM_s}{dt}$ (*)	$\frac{dm}{dt}$ (**)	$\frac{1}{m}$ (**)	$\frac{1}{m} \frac{dm}{dt}$ (**)	η (**)
126	8,56582	0,01854	0,01155	0,5242	0,00605	0,5029
127	8,58383	0,0175	0,0109	0,5273	0,00575	0,47751
128	8,60073	0,01647	0,01026	0,53025	0,00544	0,45206
129	8,61675	0,01547	0,00964	0,53307	0,00514	0,42678
130	8,63172	0,01451	0,00905	0,53573	0,00485	0,40248
131	8,64568	0,01362	0,00848	0,53824	0,00457	0,37931
132	8,65884	0,01278	0,00796	0,54063	0,00431	0,35764
133	8,67126	0,01201	0,00749	0,5429	0,00406	0,33761
134	8,68283	0,01131	0,00705	0,54504	0,00384	0,31917
135	8,69375	0,01067	0,00665	0,54707	0,00364	0,30215
136	8,70416	0,0101	0,00629	0,54901	0,00345	0,28689
137	8,71395	0,00954	0,00595	0,55086	0,00328	0,27202
138	8,72321	0,00901	0,00561	0,55261	0,0031	0,25763
139	8,73193	0,0085	0,0053	0,55428	0,00294	0,24385
140	8,74021	0,008	0,00499	0,55587	0,00277	0,2303
141	8,74795	0,00756	0,00471	0,55736	0,00262	0,21798
142	8,75522	0,00716	0,00446	0,55877	0,00249	0,20697
143	8,7622	0,0068	0,00424	0,56014	0,00237	0,19725
144	8,76886	0,00646	0,00403	0,56144	0,00226	0,18783
145	8,77515	0,00614	0,00382	0,56268	0,00215	0,17873
146	8,78107	0,00582	0,00363	0,56385	0,00205	0,16992
147	8,78679	0,00555	0,00346	0,56498	0,00195	0,1623
148	8,79216	0,00531	0,00331	0,56605	0,00187	0,15559
149	8,79736	0,00511	0,00318	0,56709	0,00181	0,14999
150	8,80234	0,00495	0,00308	0,56809	0,00175	0,14554
151	8,80724	0,00479	0,00298	0,56908	0,0017	0,14099
152	8,81196	0,00462	0,00288	0,57004	0,00164	0,13642
153	8,81648	0,00446	0,00278	0,57095	0,00159	0,13168
154	8,82084	0,00429	0,00267	0,57184	0,00153	0,12704
155	8,82508	0,00414	0,00258	0,57271	0,00148	0,12263
156	8,82912	0,00399	0,00249	0,57353	0,00143	0,1184
157	8,83302	0,00385	0,0024	0,57433	0,00138	0,11455
158	8,83681	0,00374	0,00233	0,57511	0,00134	0,11146
159	8,8405	0,00362	0,00226	0,57588	0,0013	0,10796
160	8,8441	0,0035	0,00218	0,57662	0,00126	0,10448
161	8,84749	0,00337	0,0021	0,57732	0,00121	0,10062
162	8,85082	0,00326	0,00203	0,57802	0,00117	0,09754
163	8,85398	0,00316	0,00197	0,57867	0,00114	0,09478
164	8,85716	0,00304	0,00189	0,57934	0,0011	0,09107
165	8,86014	0,00291	0,00181	0,57996	0,00105	0,08724
166	8,86292	0,00278	0,00173	0,58055	0,001	0,08344
167	8,86563	0,0027	0,00168	0,58112	9,77238E-4	0,08117
168	8,8683	0,00261	0,00163	0,58168	9,47692E-4	0,07871

Tempo (s) (*)	ΔM (*)	$\frac{dM_s}{dt}$ (*)	$\frac{dm}{dt}$ (**)	$\frac{1}{m}$ (**)	$\frac{1}{m} \frac{dm}{dt}$ (**)	η (**)
169	8,87095	0,00252	0,00157	0,58224	9,15731E-4	0,07606
170	8,87333	0,00244	0,00152	0,58274	8,85078E-4	0,07351
171	8,87573	0,00235	0,00147	0,58325	8,55517E-4	0,07106
172	8,8781	0,00228	0,00142	0,58375	8,30826E-4	0,06901
173	8,88034	0,00222	0,00139	0,58423	8,09211E-4	0,06721
174	8,88245	0,00217	0,00135	0,58468	7,89787E-4	0,0656
175	8,88466	0,0021	0,00131	0,58515	7,65282E-4	0,06356
176	8,88677	0,00203	0,00127	0,5856	7,41785E-4	0,06161
177	8,88867	0,00192	0,0012	0,58601	7,02633E-4	0,05836
178	8,89061	0,00184	0,00114	0,58642	6,70789E-4	0,05571
179	8,89237	0,00179	0,00112	0,5868	6,5434E-4	0,05435
180	8,8941	0,00174	0,00109	0,58717	6,37411E-4	0,05294
181	8,89587	0,00173	0,00108	0,58755	6,31959E-4	0,05249
182	8,89757	0,0017	0,00106	0,58792	6,22986E-4	0,05174
183	8,89926	0,00167	0,00104	0,58828	6,11382E-4	0,05078
184	8,90091	0,00165	0,00103	0,58864	6,0444E-4	0,0502
185	8,90254	0,00163	0,00101	0,58899	5,97171E-4	0,0496
186	8,90417	0,00161	0,001	0,58934	5,91957E-4	0,04917
187	8,90577	0,00161	0,001	0,58969	5,9024E-4	0,04902
188	8,90735	0,00159	9,91664E-4	0,59003	5,85112E-4	0,0486
189	8,90898	0,00157	9,76452E-4	0,59038	5,76482E-4	0,04788
190	8,91052	0,00153	9,51313E-4	0,59072	5,61958E-4	0,04667
191	8,91202	0,00148	9,19812E-4	0,59105	5,4365E-4	0,04515
192	8,91346	0,00145	9,01983E-4	0,59136	5,33396E-4	0,0443
193	8,91488	0,00144	8,94617E-4	0,59167	5,29318E-4	0,04396
194	8,91632	0,00143	8,89382E-4	0,59198	5,26499E-4	0,04373
195	8,91777	0,00144	8,94436E-4	0,5923	5,29774E-4	0,044
196	8,91916	0,00143	8,90809E-4	0,5926	5,27896E-4	0,04385
197	8,92064	0,00138	8,62523E-4	0,59293	5,11414E-4	0,04248
198	8,92203	0,00132	8,21275E-4	0,59323	4,87207E-4	0,04047
199	8,92325	0,0012	7,50313E-4	0,5935	4,45311E-4	0,03699
200	8,92444	0,0011	6,86961E-4	0,59376	4,07892E-4	0,03388

Obs.: (*) Dados obtidos experimentalmente

(**) Valores calculados